ZUR KENNTNIS DER ALIPHATISCHEN HYDRAZINE UND TETRAZENE

INAUGURAL-DISSERTATION

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION) DER KÖNIGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU

MÜNCHEN

vorgelegt von

HANS FRESSEL

aus

LÜNEBURG

PARCHIM i. M. 1912

DRUCK VON HERMANN FREISE, SPEZIALDRUCKEREI FÜR DISSERTATIONEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545824_0128

MEINEN ELTERN!

EINLEITUNG

Das **Hexaphenylaethan,** dessen Dissoziation zum Radikal des dreiwertigen Kohlenstoffs, dem **Triphenylmethyl,** in den letzten Jahren zu eingehenden Untersuchungen über Kohlenstoffradikale Veranlassung gegeben hat, besitzt in der fünften Gruppe des periodischen Systems einige gut definierte Analoge, welche sich in ähnlicher Weise durch große Unbeständigkeit und Additionsfähigkeit auszeichnen.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!As \qquad As\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Kakodyl $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!As \qquad As\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$

Dimethylphosphor $\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!P \right)_n$

Tetraphenyl-hydrazin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \qquad N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5. \end{matrix}$

Die Molekulargrößen der Phosphor und Arsenverbindungen: **Kakodyl** und **Dimethylphosphor** sind bis jetzt noch nicht untersucht worden, aber ihre Siedepunkte deuten auf die obigen Formeln. Die Körper sind an der Luft entzündlich und verbinden sich lebhaft mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod, um in eine beständigere drei- oder fünfwertige Form überzugehen. Vielleicht handelt es sich um eine Dissoziation des Doppelmoleküls in der beim Kohlenstoff beobachteten Form, und ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß es mit

Hilfe einer der später zu beschreibenden Methoden gelingen wird, die freien Radikale nachzuweisen.

Die entsprechende Stickstoffverbindung, das **Tetraphenylhydrazin,** besitzt eine bedeutend geringere Dissoziationstendenz als Hexaphenylaethan; aber die Spaltungsreaktionen, welchen es sehr leicht unterliegt, berechtigen zu der Annahme, daß hier eine Verbindung vorliegt, die unter geeigneten Bedingungen in das zweiwertige Radikal: **Diphenylstickstoff** übergeht.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N \qquad N\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow 2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N .$$

Das Tetraphenylhydrazin und ähnlich zusammengesetzte **aromatische ditertiäre Hydrazine** hat Wieland [1]) seit einer Reihe von Jahren eingehend untersucht, und dabei gefunden, daß die Lockerung der Stickstoff-Stickstoffbindung sehr erheblich von der Art der Gruppen abhängig ist, welche die Wasserstoffatome des Hydrazins ersetzen.

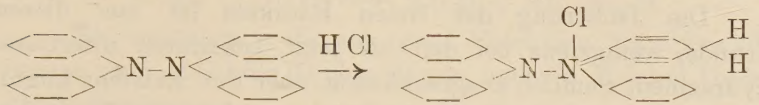
Die Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf:

Tetraphenylhydrazin
Tetratolylhydrazin
Dinitrotetraphenylhydrazin
Tetrabiphenylhydrazin
und verschiedene Ketazine:
Benzophenonketazin
Fluorenonketazin
und das Ketazin des Michlerschen Ketons.

Alle Tetraarylhydrazine erleiden eine Spaltung an der Stickstoff-Stickstoffbindung; und zwar erwiesen sich sehr viele Addenden negativer Natur als vorzüglich zu einer solchen Spaltung geeignet. Besonders Eisessig, Salzsäure und Schwefelsäure, dann die freien Halogene, Chlor, Brom und manche anorganischen Verbindungen: Antimonpenta-

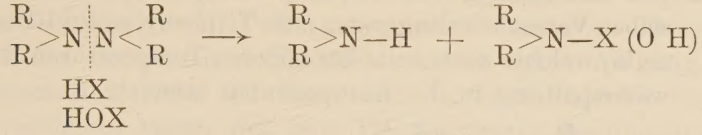
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1499. 3036 (1906); 40, 4260 (1907); 43, 699. 3260 (1910). Ann. d. Chem. 381, 200. 217. 230.

chlorid, Aluminiumchlorid, Phosphortrichlorid, lagern sich an und bewirken sofort eine chinoide Umlagerung des Hydrazinmoleküls, welche sich durch tiefe Färbung bemerkbar macht.



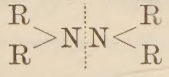
In den meisten Fällen sind diese salzartigen Verbindungen höchst unbeständiger Natur, da das Hydrazin, welches durch die vier Arylgruppen schon sehr schwer belastet ist, eine Vergrößerung des Moleküls nicht zu ertragen vermag und in der Mitte auseinander bricht.

Die Spaltung verläuft im Prinzip in der Art, daß das Molekül des Tetraarylhydrazins in Diarylamin und in ein Derivat des an sich nicht beständigen Diarylhydroxylamins zerfällt, nach dem Schema:



Das zweite Spaltstück verändert sich spontan weiter, entweder unter Kernwanderung des Substituenten; oder aber es gibt durch Condensationen zur Bildung sekundärer Produkte Veranlassung.

Nicht weniger deutlich zeigte sich die geringe Haftfestigkeit der Hydrazinbindung in den Tetraarylhydrazinen durch die Umsetzungen, welche sie in der Wärme erfahren. Die in den erwähnten Arbeiten von Wieland und seinen Schülern gemachten Beobachtungen zeigen übereinstimmend, daß die Tetraarylhydrazine bei höherer Temperatur nicht existenzfähig sind, und in das freie Radikal zerfallen.



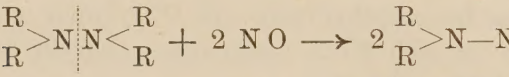
Im Gegensatz zu den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen: dem Hexaphenylaethan und seinen Analogen, tritt aber diese Dissoziation in der Kälte noch nicht merkbar

auf, sondern wird erst bei Temperaturen deutlich wahrnehmbar, bei welchen die Zerfallsgeschwindigkeit der betreffenden Radikale sehr groß ist.

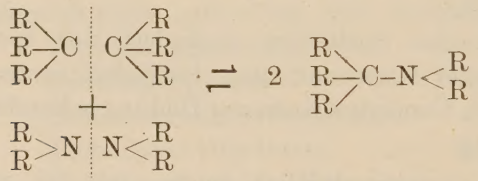
Die Isolierung der freien Radikale ist aus diesem Grunde, wenigstens bei den bis jetzt bekannten ditertiären Hydrazinen, ziemlich ausgeschlossen, aber ihre Existenz konnte durch einige typische Radikalreaktionen sicher gestellt werden.

Zum Nachweis erwiesen sich besonders folgende Vorgänge vorzüglich geeignet.

1. Die Anlagerung von Stickoxyd an das durch Dissoziation des Tetraarylhydrazins bei etwa 90° gebildete Radikal führt zum Diarylnitrosamin.



2. Die Anlagerung von Triphenylmethyl führt unter denselben Versuchsbedingungen zum Triphenylmethyl-Diarylamin, welches seinerseits bei höheren Temperaturen Rückwärtsspaltung in die Komponenten erleidet.



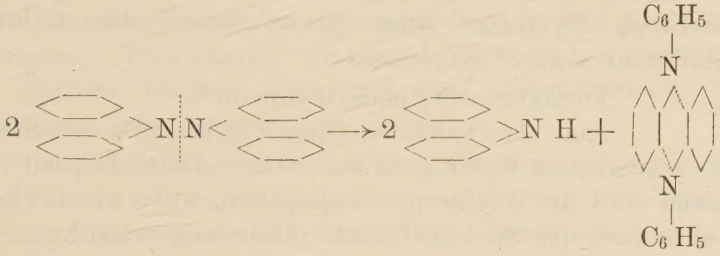
3. Es zeigte sich, daß die von Goldstein durch Bestrahlung von anorganischen und organischen Salzen mit Kathodenstrahlen erzielten Färbungen auch bei der Bestrahlung der tetraarylierten Hydrazine auftreten. Man muß zur Erklärung dieser Erscheinung annehmen, daß die Kathodenstrahlen auf die betreffenden Hydrazine genau so dissoziierend wirken wie hohe Temperaturen.

Wie oben erwähnt, sind die freien Radikale höchst unbeständig. Es wurde festgestellt, daß ihr Zerfall in siedendem Toluol oder ähnlichen Lösungsmitteln ganz allgemein unter

Wasserstoffaufnahme des einen und Wasserstoffabgabe des andern Moleküls nach folgender Formel verläuft:

$$4\ (R^{\text{minus H}}H) \longrightarrow 2\,RH + 2\,R\,\text{minus}\,H.$$

So entstehen z. B. aus zwei Molekülen Tetraphenylhydrazin zwei Moleküle Diphenylamin und ein Molekül Diphenyldihydrophenazin.



Im Gegensatz zu den Tetraarylhydrazinen zeigen die von Wieland und Roseeu nach denselben Gesichtspunkten untersuchten Ketazine absolut keine Neigung zur Dissoziation, denn sie lösen sich in konzentrierten Säuren unverändert, lassen sich zum Teil unzersetzt destillieren, und werden durch heiße Säuren höchstens in das betreffende Keton und in Hydrazin zurückgespalten; während eine Zerreißung der NN-Bindung niemals zu bemerken war.

Eine ähnliche Beständigkeit zeigt das Tetraacetylhydrazin.

Ganz allgemein ergibt sich also, dass die Beständigkeit der ditertiären Hydrazine mit der Zunahme der negativen Natur der Substituenten wächst:

Tetraphenylhydrazin [1]) ist in einer siedenden Toluollösung nach 30 Minuten vollständig dissoziiert.

Tetratolylhydrazin [2]) dissoziiert ebenfalls in Toluol.

Dinitrotetraphenylhydrazin dagegen zeigt eine relativ große Beständigkeit.

---

[1]) Wieland Annal. 381, 200.

[2])

Tetrabiphenylhydrazin[1]) dissoziiert erst in siedendem Xylol vollständig.

Benzophenonketazin,

Fluorenonketazin

und Tetramethyldiamidobenzophenonketazin[2]) dissoziieren überhaupt nicht.

Eine weitere Steigerung erfährt die Beständigkeit des ditertiären Hydrazins beim Ersatz einer oder mehrerer Substituenten durch Säurereste.

Formyldimethylphenylhydrazin[3])

und Acethyldimethylphenylhydrazin[4]) destillieren bei vermindertem Druck ganz unzersetzt. Durch konzentrierte Säuren wird die Acylgruppe abgespalten, wobei absolut keine Spaltung an der Stickstoff-Stickstoffbindung eintritt.

Die Hydrazine, welche 2 Säuregruppen enthalten, erfahren überhaupt keine Sprengung der NN-Bindung durch Säuren.

Tetraacetylhydrazin[5]) wird durch starke Säuren in Hydrazin und Essigsäure gespalten. Beim Erhitzen ohne Säurezusatz findet erst bei 300° Zersetzung statt.

Es erschien nun von großem Interesse, zu untersuchen, ob die hier offenbar bestehenden Gesetzmäßigkeiten auf **aliphatisch substituierte Hydrazine** übertragbar wären; denn die oben geschilderten Beziehungen ließen den Schluß zu, daß die Einführung der positiven Alkylgruppen die Unbeständigkeit der ditertiären Hydrazine ganz bedeutend vergrößern würde.

Man konnte vermuten, daß die aliphatisch-aromatischen Hydrazine, z. B. daß Dimethyldiphenylhydrazin sehr zur

---

[1]) Wieland Annal. 381, 217.
[2]) " " 381, 229.
[3]) Harries Ber. d. d. Chem. Ges. 27,697.
[4]) Fischer Annal. 239, 251.
[5]) Stollé Ber. 32,796.

Dissoziation neigen würden, und daß rein aliphatische ditertiäre Hydrazine, z. B. das Tetraaethylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise Dissoziation erleiden.

Leider sind bis jetzt noch garkeine aliphatische ditertiäre Hydrazine bekannt geworden, und auch gemischt aliphatisch-aromatische Hydrazine der Art sind bis jetzt nur in sehr geringer Zahl in der Literatur verzeichnet, während in der aromatischen Reihe eine ziemlich große Zahl ditertiärer Hydrazine: Tetraphenyl- Tetratolyl- Tetrabiphenylhydrazin und ähnliche bekannt sind, und wohl charakterisierte, gut krystallisierende Verbindungen darstellen.

Das **gemischt-aromatische** Phenyltrimethylhydrazin wurde von Harries [1]) durch stufenweise Alkylierung des Phenylhydrazins gewonnen, und die große Unbeständigkeit des Moleküls festgestellt. Die Zersetzlichkeit ist Säuren gegenüber so groß, daß es nicht gelang, ein analysenreines Salz der Base darzustellen; das einzige krystallisierte Salz war das der Ferrocyanwasserstoffsäure. Jodalkyl wirkt in der Wärme vollständig zersetzend. Harries nimmt hier wie bei der Säurespaltung eine Trennung an der NN-Bindung an. Wir sehen also, daß die der vorliegenden Untersuchung als Richtschnur dienende Gesetzmäßigkeit hier erfüllt ist.

Außer dieser Base war das einzige bis jetzt bekannt gewordene gemischt-aromatische Hydrazin das Dibenzyldiphenylhydrazin von Franzen und Zimmermann [2]), welche diese Verbindung durch Erhitzen des Tetrazens erhalten zu haben glaubten
Die Verbindung erwies sich aber, wie später ausgeführt werden soll, im Verlauf meiner Untersuchung als ein Gemisch von Spaltstücken des Hydrazins, und das einzige bekannte gemischte Hydrazin blieb infolgedessen das **Phenyltrimethylhydrazin** von Harries.

---

[1]) Ber. 27, 696.
[2]) Ber. 39,2566.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse von Versuchen, welche sich mit der Darstellung **rein aliphatischer** ditertiärer Hydrazine beschäftigen, sind sehr wenig ermutigend, da sie trotz ihrer großen Zahl und der Mannigfaltigkeit der Methoden absolut ergebnislos verlaufen sind.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Übersicht über die verschiedenen Wege:

Durch direkte Alkylierung von Hydrazin gelangt man, wie seit langem bekannt ist, im allgemeinen nur bis zum Dialkylhydrazin.

Die Einwirkung von Jodalkyl führt bis zum Trialkylhydrazoniumjodid,

$$NH_2\,NH_2 + 3\,RJ \longrightarrow \begin{matrix} & R & \\ & | & \\ R & > & N-NH_2 \\ & | & \\ & J & \end{matrix} + 2\,HJ,$$

da in dem Augenblick, in dem ein Stickstoffatom quartär geworden ist, das andere seine Additionsfähigkeit verliert. Nur die Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrazinhydratlösung gestattet, wie neuerdings Franzen und Kraft[1]) feststellten, die Gewinnung von Tribenzylhydrazin, welches aber nur in Form seines salzsauren Salzes isoliert wurde.

Harries und Haga[2]) behandelten Trimethylhydrazoniumhydroxyd mit Jodmethyl, erhielten aber nur Spaltprodukte.

Willstätter und Kahn[3]) versuchten erfolglos die Methylierung des Dimethylhydrazins mit Dimethylsulfat.

Bei der von W. und K. gleichfalls ausgeführten Abspaltung von Chlor aus Dimethylchloramin mit molekularem Silber ließ sich nur ein Teil des Reaktionsproduktes isolieren, in Form von Tetramethylmethylendiamin, welches wahrscheinlich

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 134.
[2]) Ber. 31, 58.
[3]) Dissertat. 1904 II 85 München.

durch Spaltung und Umlagerung des Dimethylstickstoffs oder des Tetramethylhydrazins entstanden war. Davon wird später noch die Rede sein.

Die in derselben Arbeit besprochene Einwirkung von Dimethylchloramin auf Trimethylamin im Einschlußrohr ergab ebensowenig brauchbare Resultate.

Der Mißerfolg, welcher allen diesen Methoden beschieden war, und die von Harries festgestellte, sehr geringe Beständigkeit des Phenyltrimethylhydrazins ließen die Wahrscheinlichkeit, auf anderen Wegen zu den gesuchten Hydrazinen zu gelangen, nicht gerade groß erscheinen. Es ist denn in der Tat auch nicht möglich gewesen, ein völlig aliphatisch substituiertes Hydrazin zu isolieren. In der gemischt-aromatischen Reihe der Diaryl-Dialkylhydrazine dagegen gelang in zwei Fällen die Darstellung und Erforschung der gesuchten Substanzen.

Mit den Versuchen zur Darstellung von ditertiären Hydrazinen beschäftigt sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit. Die experimentelle Untersuchung bedient sich teilweise neuer Methoden, teilweise sucht sie durch Modificierung der beschriebenen bekannten zum Ziele zu gelangen.

Da die erwähnten Versuche die Aussichtslosigkeit der direkten vollständigen Alkylierung des Hydrazins dartaten, wurde fast durchgehend der Weg gewählt, das ditertiäre Hydrazin aus dem zuerst gebildeten Radikal durch Polymerisation zu synthetisieren,

z. B. durch Spaltung der Tetrazene

$$R_2N \cdot N{=}NNR_2 \longrightarrow N_2 + 2\ R_2N$$
$$2\ R_2N \longrightarrow R_2N{-}NR_2$$

In der rein aliphatischen Reihe wurde in keinem Fall das erwartete Hydrazin erhalten, sondern stets die Verwandlungsprodukte des freien Radikals. Es läßt sich darum über die Beständigkeit des Hydrazins selbst nichts aussagen. An sich

geht aus meinen Beobachtungen nur hervor, daß die Radikale der Dialkylstickstoffreihe sich außerordentlich rasch verändern, offenbar bevor sie sich am Stickstoff absättigen können. Immerhin wäre es aber denkbar, daß diese große Zersetzlichkeit durch eine starke Dissociation des ditertiären Hydrazins unterstützt wurde.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Versuchen zur Darstellung der trisubstituierten Oxyhydrazine.

Diese stehen in einem nahen Zusammenhang mit den ditertiären Hydrazinen, da die Wasserstoffatome hier ebenfalls völlig substituiert sind; es war für mich von Interesse, zu erfahren, ob die Oxyhydrazine eine ähnlich geringe Haftfestigkeit der NN-Bindung und eine ähnlich große Neigung zu Umlagerungen zeigen.

Die diesbezüglichen Versuche führten stets über die gesuchten Oxyhydrazine; sie sind, der Erwartung gemäß, ebenfalls äußerst unbeständig. Jedoch äußert sich ihre Labilität nicht in erster Linie in der leichten Spaltbarkeit an der Stickstoffbindung, sondern es wird spontan Wasser abgespalten, und es bilden sich unter interessanten Ausweichreaktionen verschiedene beständigere Körper, deren Entstehung Rückschlüsse auf die Unbeständigkeit der gesuchten Oxyhydrazine zuläßt.

II. THEORETISCHER TEIL

In der aromatischen Reihe ist es in mehreren Fällen gelungen, durch Abspaltung des Azostickstoffes aus heißen Tetrazenlösungen zu den ditertiären Hydrazinen zu gelangen[1]).

$$\begin{matrix} H_3C\ C_6\ H_4 \\ H_3C\ C_6\ H_4 \end{matrix} > N_2\,N_2 < \begin{matrix} C_6\ H_4\ CH_3 \\ C_6\ H_4\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} H_3\ C\ C_6\ H_4 \\ H_3\ C\ C_6\ H_4 \end{matrix} > N\,N < \begin{matrix} C_6\,H_4\ CH_3 \\ C_6\,H_4\ CH_3 \end{matrix} + N_2.$$

Dieser Weg schien auch in der aliphatischen Reihe erfolgversprechend und wurde deshalb bei einigen einfachen, bekannten Tetrazenen: **Tetraaethyl-Tetrabenzyl-Dipiperyl-tetrazen** untersucht. Indessen konnten die ditertiären-aliphatischen Hydrazine so nicht gewonnen werden.

Die Reaktion verläuft wohl so, daß infolge des mit der Temperatur wachsenden Dissoziationsdrucks der Azostickstoff aus dem Molekül getrieben wird. Es entsteht molekularer Stickstoff und zwei Moleküle Dialkylstickstoff. Diese können sich bei den zur Abspaltung des Azostickstoffs nötigen hohen Temperaturen nicht zum Hydrazin vereinigen, verfallen vielmehr sofort der Umsetzung zu **Dialkylamin** und **Alkylidenalkylamin** (Schiff'sche Base)

$$\begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix} > N \cdots + \cdots N < \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix} > NH + N \leqslant \begin{matrix} C_2\ H_5 \\ C_2\ H_4 \end{matrix}$$

Es ist dies die typische Autoreduktion freier Radikale, die von Wieland[2]) im letzten Jahre studiert worden ist.

---

[1]) Berichte 41, 3506.

[2]) Annal. 381, 200.

In der gemischt-aromatischen Reihe liegt die Dissoziationstemperatur der Hydrazine etwas höher als die der Tetrazene, sodaß eine Gewinnung der Hydrazine hier möglich war. Auf diese Weise wurde das

s Dimethyldiphenylhydrazin und

s Diaethyldiphenylhydrazin dargestellt.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NN\!-\!NN\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + N_2.$$

Das s Dibenzyldiphenylhydrazin wird unter den gewählten Bedingungen weiter verändert.

Um zu den ditertiären rein aliphatischen Hydrazinen zu kommen, mußte man also darauf bedacht sein, ihre Bildung bei tieferen Temperaturen in die Wege zu leiten. Dies schien erreichbar, auf Grund einer Beobachtung, die bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Tetrazene gemacht wurde. Schon bei 9° wird hier der Azostickstoff abgespalten, so daß man daran denken konnte, es trete hier als Reaktionsprodukt ein quartäres Salz $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!\overset{\overset{J}{|}}{N}\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$ auf. Indessen findet man auch hier trotz der subtilen Bedingungen kein Derivat mit vereinigtem Stickstoff, sondern das Methylierungsprodukt der oben beschriebenen Reaktion: Neben Stickstoff quartäres Ammonsalz und wahrscheinlich das Jodid der polymerisierten Schiff'schen Base, z. B.

$$(C_6C_5CH_2)_2N_2{=}N_2(C_6C_5CH_2)_2 + 2\,C_2H_5J \longrightarrow$$
$$\begin{matrix} (C_6C_5CH_2)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\!\!>\!NJ + \begin{matrix} C_6C_5..CH_2 \\ C_6C_5..CH \end{matrix}\!\!>\!NHJ.$$

Im weiteren wurde die von Willstätter und Kahn[1]) angewandte Methode der Abspaltung von Chlor aus Dialkylchloramin mit Hilfe von molekularem Silber von mir abgeändert und unter den verschiedensten Versuchsbedingungen

[1]) Dissert. 1904 II. 85.

zur Ausführung gebracht, stets mit demselben Erfolge, daß das primär auftretende Radikal R_2N in der oben erwähnten Weise zerfällt:

$$2\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N\!-\!Cl + 2\,Me \longrightarrow 2\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N\cdot\cdot + 2\,Me\,Cl.$$

$$2\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N\cdot\cdot \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N\!-\!H + \begin{matrix}R\\R\ \text{minus}\ H\end{matrix}\!\geqslant\!N.$$

Ein vierter Weg bot sich in der Abspaltung des Chlors aus Dialkylchloramin durch Einwirkung von Dialkylaminmagnesiumjodid nach folgender Formel:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N\!-\!Cl + J\!-\!Mg\!-\!N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N..N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + Mg\,J\,Cl.$$

Der Verlauf dieser Reaktion ist dem eben angegebenen sehr ähnlich; es war nur eine Isolierung der Spaltstücke möglich. Es scheint, daß hier das Molekühl $J\!-\!Mg\!-\!N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ auf das Chloramin direkt Chlorwasserstoff abspaltend wirkt.

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N\!-\!Cl + JMg\!-\!N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\ \text{minus}\ H\end{matrix}\!>\!N + MgJCl + H\!-\!N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

Spaltung der Tetrazene durch Erhitzen.

Will man die von Wieland[1]) angegebene Darstellung des Tetratolylhydrazins, welche auf der Abspaltung des Azostickstoffes aus dem Tetrazen in der Wärme beruht, auf die aliphatischen Hydrazine übertragen, so muß man berücksichtigen, daß die aliphatischen Tetrazene weit beständiger sind als die aromatischen, denn sie geben ihren Azostickstoff beim Erhitzen nur sehr schwierig ab und lassen sich bei vorsichtigem Arbeiten zum Teil unzersetzt destillieren.

[1]) Ber. 41, 3506 (1908).

Infolgedessen werden Tetraaethyltetrazen und Dipiperyltetrazen durch kurzes Erhitzen auf die Temperatur des siedenden Xylols nur zum kleinen Teil verändert; und es war nötig, dieselben längere Zeit in einem mit Kolonnen versehenen Fraktionierkolben bei einer Badtemperatur von 170° zu erwärmen, um eine vollständige Abspaltung des Azostickstoffs zu erzielen. So hohe Temparaturen vermögen die zweifellos äußerst empfindlichen Dialkylstickstoffe, welche sich bei diesem Vorgang bilden sollten, nicht zu ertragen, und es tritt ein intermolecularer Zerfall ein in

Diaethylamin und Aethyliden-Aethylamin:

$$(C_2H_5)_2N_2{=}N_2(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2NH + N_2 + C_2H_5N{=}CHCH_3.$$

resp. Piperidin und Peridein:

$$C_5H_{10}N_2{=}N_2C_5H_{10} \longrightarrow C_5H_{10}NH + N_2 + NC_5H_9.$$

Die Stickstoffentwickelung des Tetrabenzyltetrazens beginnt allerdings schon bei tieferer Temperatur, geht aber recht langsam vor sich und verläuft unter gleichzeitiger Spaltung des Moleküls in Dibenzylamin und Benzalbenzylamin.

$$(C_6H_5CH_2)_2N_2N_2(C_6H_5CH_2)_2 \longrightarrow$$
$$(C_6H_5CH_2)_2NH + N_2 + C_6H_5CH{:}NC_6H_5CH_2.$$

Zusatz von Kupferbronze, welcher die Abspaltung von Stickstoff aus Diazoverbindungen zuweilen erheblich begünstigt[1]), erwies sich in diesem Falle ohne Einfluß.

Die Abspaltung des Azostickstoffs **aus den gemischten Tetrazenen** haben Franzen und Zimmermann[2]) beim **Dimethyldiphenyl-** und **Dibenzyldiphenyltetrazen** unternommen.

Bei der Spaltung des letzteren glaubten sie, das Dibenzyldiphenylhydrazin gefunden zu haben, führten verschiedene Analysen von dem Körper aus, stellten das salzsaure Salz

---

[1]) Gattermann, Ber. 23, 1226.
Loose J. pr. Chem. 79,507.

[2]) Ber. 39, 2566.

her und charakterisierten die bei der Säurespaltung auftretenden Spaltstücke. Mir erschien der Siedepunkt des Hydrazins indessen für ein ditertiäres Hydrazin sehr niedrig; er zeigt mehr Aehnlichkeit mit dem Siedepunkt des

Benzylanilins: 200—220° bei 50 mm Druck,
Hydrazin v. Franzen: 181° bei 19 mm Druck.

Ich wiederholte deshalb den Versuch unter genau denselben Bedingungen, und machte von der Fraktion, welche dem von F. und Z. isolierten Hydrazin entsprach, mehrere Molekulargewichtsbestimmungen, die übereinstimmend auf ein Molekül von der halben Größe des Hydrazins deuteten. Es handelt sich also um ein Gemisch von Benzylanilin und

Benzalanilin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\ CH \end{matrix} \geqslant N + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} > N-H$, welches

natürlich dieselbe prozentuelle Zusammensetzung zeigt wie das

Hydrazin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix} > N-N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}$ und bei der

Schwefelsäurespaltung genau wie dieses in schwefelsaures Benzylanilin, schwefelsaures Anilin und Benzaldehyd zerfallen muß.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme ergibt sich aus dem Umstande, daß das Produkt beim Stehen in der Kälte farblose Krystalle ausscheidet, welche sich durch den Schmelzpunkt des schwer löslichen salzsauren Salzes als Benzylanilin zu erkennen gaben.

Die Gewinnung des Hydrazins selbst gelang auch mir nicht. Sie scheitert an der Unbeständigkeit desselben, indem es bei der notwendigen hohen Siedetemperatur zweifellos zerfällt.

Bessere Erfolge hatten meine Versuche beim symm. **Dimethyldiphenylhydrazin** und **Diaethyldiphenylhydrazin.**

F. und Z. fanden bei der Zersetzung des Dimethyldiphenyltetrazens im siedenden Xylol kein Hydrazin, wohl aber in guter Ausbeute Phenylisonitril, und schlossen aus diesem

Befund, daß die Reaktion unter Ammoniakabspaltung nach folgender Formel verlaufe:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N_2N_2\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow 2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C \end{matrix}\!\!\gg\!N + 2\,NH_3.$$

Ich werde im experimentellen Teil zeigen, daß diese Auffassung des Vorganges eine irrtümliche ist, und daß das von den genannten Autoren durch Stickstoffbestimmung scheinbar festgelegte Isonitril nur ein Gemisch sein kann. Bei der von mir ausgeführten Tetrazenspaltung trat der Geruch des Isonitrils deutlich erkennbar auf, aber es bildete nur einen ganz kleinen Teil des Reaktionsproduktes. Die Hauptmenge bildete Methylanilin und die bei der Spaltung auftretende Schiff'sche Base, welche durch sekundäre Spaltung des primär entstandenen Hydrazins gebildet werden.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N_2N_2\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} + N_2.$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!H + \left(N\!\ll\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\right)_n + N_2.$$

Die Isolierung des in geringer Menge auftretenden **s Dimethyldiphenylhydrazins** gelang durch Destillation unter sehr geringem Druck.

Auf demselben Wege erhielt ich das **s Diaethyldiphenylhydrazin.**

Beide geben die bei den betreffenden Tetrazenen durch Säuren hervorgerufenen Färbungen, und wurden durch Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen in ihrer Zusammensetzung erkannt.

Der Grund für die geringen Ausbeuten an Hydrazinen liegt an ihrer Zersetzlichkeit, welche so groß ist, daß das reine Hydrazin bei 140° unter 1 mm Druck nicht unzersetzt destilliert werden kann.

Es war anzunehmen, daß hier eine Spaltung stattfand, welche mit den von Wieland [1]) beobachteten Dissoziationen

[1]) Annal. 381, 200.

der aromatischen Hydrazine übereinstimmte und primär auf der Bildung von zwei Molekülen **Methylphenylstickstoff** oder **Aethylphenylstickstoff** beruhe.

Natürlich zersetzen sich diese Radikale bei den hohen Temperaturen sehr schnell

$$4(R^{\text{minus H}}\ H) \longrightarrow 2(R + H) + 2(R^{\text{minus H}}).$$

$$2\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.. \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N{-}H + \begin{matrix} C_2H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\geqslant\!N$$

und so erklärt es sich leicht, daß Aethylanilin und Aethyliden-Anilin den größten Teil der Destillationsprodukte darstellen.

Die erwähnte Spaltung in die Radikale vermochte ich wegen der schnellen Zersetzung derselben nicht durch Molekulargewichtsbestimmungen oder Analysen der erhitzten Lösungen zu beweisen; es ist auch sehr unwahrscheinlich, daß es beim Stickstoff überhaupt gelingen wird, Radikale in solcher Reinheit zu isolieren, wie es beim Kohlenstoff geschehen ist.

In dem Stickoxyd besitzen wir aber nach den in der aromatischen Reihe von Wieland und Lecher[1]) ausgeführten Versuchen ein ausgezeichnetes Mittel, um das Auftreten freier Stickstoffradikale nachzuweisen, auch wenn diese erst bei höherer Temperatur entstehen und sehr leicht zerfallen. Das Radikal Stickoxyd, welches in der anorganischen Chemie dem Diphenylstickstoff entspricht, verbindet sich mit dem freien Radikal Aethylphenylstickstoff zum Aethylphenylnitrosamin, welches in reinem Zustande isoliert werden konnte.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N... + NO \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N{-}NO.$$

Die Untersuchung über die ditertiären Hydrazine gab gleichzeitig Veranlassung zu einer Prüfung der Dissoziationsfähigkeit des Hydrazobenzols. Es zeigte sich, daß das Hydrazobenzol bei seiner Umlagerung zu Benzidin und bei der durch Erhitzen bewirkten Ueberführung in Azobenzol und Anilin nicht intermediär in das freie Radikal $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N$ ...

[1]) Annal. 381, 211.

zerfällt, daß also die Affinitätsgrenzen zwischen den beiden Stickstoffatomen bei diesen Umlagerungen nicht überschritten werden. Das Hydrazobenzol verhält sich nämlich bei der Temperatur des siedenden Xylols gegen Stickoxyd vollständig indifferent, und nach einstündiger Einwirkung wurde fast das gesamte Hydrazobenzol in unverändertem Zustande zurückgewonnen. Falls intermediär eine Dissoziation in Phenylstickstoff eintrat, war die Entstehung von Diazobenzol oder Phenol zu erwarten, deren Vorhandensein auch nicht in Spuren festgestellt werden konnte.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} + 2NO \longrightarrow 2C_6H_5\,NN\,OH$$

$$\longrightarrow 2C_6H_5\,OH + N_2.$$

Die geringe Menge, in der die Dialkyldiphenylhydrazine entstehen, erschwerte den Nachweis der Dissoziierbarkeit der Hydrazine, und ich habe mich deshalb, nachdem die Reaktion bei einem isolierten Hydrazin festgestellt war, direkt der Tetrazene bedient, um das Auftreten der Dialkylstickstoffradikale mit Hilfe von Stickoxyd festzustellen.

Beim Einleiten von Stickoxyd unter den Bedingungen der Azostickstoffspaltung gaben

Tetraaethyltetrazen		5 % Nitrosamin
Dimethyldiphenyltetrazen	in siedendem Xylol	26 % Nitrosamin
Diaethyldiphenyltetrazen	„ „ „	10 % Nitrosamin
Dibenzyldiphenyltetrazen	„ „ „	20 % Nitrosamin

Diese Resultate erlauben ebenso wie die bei den ditertiären **Hydrazinen** gewonnenen den Schluß, daß bei der Temperatur des siedenden Xylols in der ersten Phase **eine Dissoziation in die freien Radikale** stattfindet. Und zwar sehen wir, daß in allen Beispielen der Untersuchung in der Tat der Diarylstickstoff das erste Produkt der Tetrazenspaltung ist. Natürlich geben die Nitrosaminmengen, welche bei diesen Versuchen entstanden, kein zuverlässiges Bild für einen Vergleich zwischen den einzelnen Tetrazenen, denn die Verfahren zur Reingewinnung der Nitrosamine sind durchaus nicht gleichmäßig quantitativ. Im allgemeinen dürften aber

die gefundenen Mengen einigermaßen den Ausdruck der relativen Existenzdauer der einzelnen Diarylstickstoffe darstellen. Ob die Reaktion mehr nach der einen oder andern Seite verläuft, wird sich natürlich nach der Temperatur, der Menge des Lösungsmittels und der Stärke des Stickoxydstromes richten.

Bei den meisten Versuchen in der Tetrazenreihe wurde ein Kontrollversuch mit den entsprechenden Basen Diaethylamin, Aethylanilin usw. durchgeführt, um festzustellen, daß der Apparat frei von Sauerstoff war, weil sich sonst irrtümliche Resultate ergeben mußten. Die Kontrollversuche fielen stets negativ aus.

Spaltung der Tetrazene durch Jodalkyle.

Die Spaltung der Tetrazene durch Jodmethyl, von welcher oben die Rede war, wurde unter möglichst milden Reaktionsbedingungen durchgeführt, um eine Zerreißung der NN-Bindung, wie sie beim Phenyltrimethylhydrazin durch Jodmethyl in der Wärme hervorgerufen wird, nach Möglichkeit zu vermeiden.

Die Versuche, welche ich beim **Tetraaethyl-Tetrabenzyl-** und **Dipiperyl-Tetrazen** anstellte, lieferten kein Hydrazoniumjodid, sondern verliefen unter glatter Aufspaltung der Stickstoff-Stickstoffbindung und führten einerseits zu einem Ammoniumsalz, andererseits zu Umwandlungsprodukten des Dialkyljodamins. Vermutlich nimmt das Tetrazenmolekül anfangs ein Molekül Jodalkyl auf, und bildet ein Tetrazenium-Jodid, welches durch ein zweites Molekül Jodalkyl gespalten wird. Die Spaltung wurde besonders beim Tetrabenzyltetrazen eingehend untersucht, und verläuft hier in folgender Weise:

$$(C_6H_5\ CH_2)_2\ N_2\ N_2\ (C_6H_5\ CH_2)_2 + CH_3J \longrightarrow (C_6H_5\ CH_2)_2\ N\ \underset{\diagdown\ \diagup}{N_2}\ N\ (C_6H_5\ CH_2)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad

Während die zur Spaltung der Tetrazene benutzten Säuren zu heftig wirken, um einen wesentlichen Unterschied hinsichtlich der Stärke des Einwirkung erkennen zu lassen, zeigt die Zersetzung durch Jodalkyl deutliche Abstufungen:

Die Widerstandsfähigkeit der Tetrazene wächst mit der Abnahme der Basizität der Radikale; die entsprechenden Hydrazine werden sich vermutlich ebenso verhalten.

Tetraaethyltetrazen wird von Jodmethyl bei Eiskühlung vollständig gespalten,

Dipiperyltetrazen ebenso,

Tetrabenzyltetrazen in siedendem Benzol,

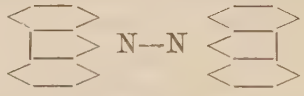
Dimethyldiphenyltetrazen auf dem siedenden Wasserbad.

Beim Tetraphenyltetrazen wurde keine Einwirkung bemerkt.

---

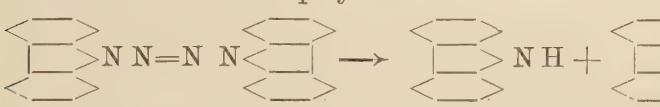
o Dibiphenylen-Tetrazen.

Die besprochenen Dissoziationen und Spaltungen der aliphatischen und gemischt-aromatischen Tetrazene bieten, wie erwähnt, manche Abweichungen von dem Verhalten der bisher untersuchten aromatischen Tetrazene. Ganz auffallende Unterschiede aber ergaben sich, als ich das vom Carbazol abgeleitete o **Dibiphenylentetrazen** auf seine Unbeständigkeit und Neigung zur Dissoziation untersuchte, im wesentlichen ebenfalls in der Absicht, das entsprechende Hydrazin, das **Dibiphenylenhydrazin** daraus zu gewinnen.



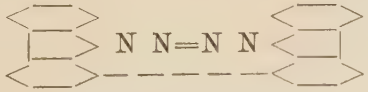
Da es bisher noch nicht bekannt war, und auch das o Biphenylenhydrazin in der Literatur nicht verzeichnet ist, so arbeitete ich eine Methode zur Herstellung dieser Substanzen aus. Sie beruht auf der Reduktion des Nitrosocarbazols zum o Biphenylenhydrazin in aetherischer Lösung mit Zink

und Eisessig. Das Hydrazin wurde durch Bromwasser oder Unterchlorige Säure in das Tetrazen übergeführt. Dieses zeigt nun eine ganz merkwürdige Beständigkeit gegen spaltende Reagenzien. Wird es für sich erhitzt, so schmilzt es erst bei 216° unter Stickstoffentwickelung. In siedender Xylollösung gelingt die Abspaltung wohl allmählich unter Zugabe von Kupferpulver, aber als Spaltprodukte entstehen nur Carbazol und ein blauer Farbstoff, dagegen kein ditertiäres Hydrazin. Wahrscheinlich ist der primär entstehende Biphenylenstickstoff in Carbazol und Biphenylenstickstoff minus ein Wasserstoff zerfallen, wobei sich letzterer zum blauen Farbstoff polymerisiert.



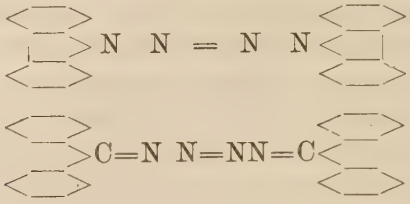
Von konzentrierten Säuren wird das Tetrazen in der Kälte absolut nicht verändert; weder konzentrierte Salzsäure noch Schwefelsäure oder ein Gemisch aus Eisessig und Schwefelsäure bringen irgend welche Wirkung hervor. Gasförmiger Chlorwasserstoff wirkt nicht einmal auf eine siedende Toluollösung des Tetrazens ein. Eine siedende Xylollösung wird durch ihn allmählich zersetzt.

Wodurch dieses, von allen übrigen Tetrazenen abweichende Verhalten bedingt ist, entzieht sich meiner Beurteilung. Ich kam durch die merkwürdig große Beständigkeit des Tetrazens zu der Vermutung, daß neben der Azobindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung bestände, wodurch die Verbindung folgende Konstitution erhalten würde:



Die Annahme fand dadurch ihre Widerlegung, daß ich bei der durch Ueberhitzen bewirkten Spaltung ein Sublimat von Carbazolblättchen erhielt, deren Entstehung nach der obigen Formel unerklärlich wäre. Besonders auffallend ist die Stabilität des Dibiphenylentetrazens angesichts der oben

erwähnten Tatsache, daß das ähnlich gebaute Tetrazen des Benzophenons von Curtius äußerst zersetzlich ist.



Dialkylchloramine und Metalle.

Durch die Untersuchung der Tetrazenspaltungen ist der Nachweis erbracht, daß unter den bestehenden Bedingungen erhöhter Temperatur zwar der dialkylierte Stickstoff auftritt, daß aber seine Polymerisation zum Tetraalkylhydrazin nicht vor sich geht. Man konnte nun denken, daß Methoden, die die Anwendung niedriger Temperaturen erlaubten, auch nach dieser Richtung hin erfolgreich sein könnten. Dies führte zum Studium der Einwirkung von Metallen auf stickstoffchlorierte Dialkylamine.

$$2\,\frac{R}{R}\!>\!N\!-\!Cl + Me \longrightarrow \frac{R}{R}\!>\!N\,\vdots\,N\!<\!\frac{R}{R} + Me\,Cl_2$$

Analoga zu diesen Versuchen sind die, besonders von Ullmann und von Gomberg ausgeführten, Abspaltungen von Chlor aus Chlorkoklenwasserstoffen (Triphenylchlormethan, Dinitrochlorbenzol und ähnlichen) durch Zink, Silber, Quecksilber oder Kupferbronze.

Durch Vorversuche mit den verschiedensten Metallen Ag, Hg, Zn, Mg, Sn, Cu, überzeugte ich mich, daß für die Entziehung des Chlors aus Chloraminen nur Silberpulver oder Kupferbronze in Betracht kommen. Beide Metalle wirken auf die Aetherlösung z. B. von Dibenzyl- und Piperylchloramin lebhaft ein. Die Versuche wurden in jeder Weise variiert, indem ich sie bei niederer und bei höherer Temperatur aus-

führte, die Feuchtigkeit vollkommen ausschloß, und die erhaltenen Produkte unter vermindertem Druck bei niedriger Temperatur abdestillierte. Niemals war es möglich, ein Hydrazin zu fassen.

Wenn man Kupferbronze auf eine Benzollösung von Dibenzylchloramin einwirken läßt, so scheiden sich verfilzte Nädelchen ab, welche allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie stellen ein Doppelsalz des Kupferchlorürs dar, welchem entweder die Formel $\begin{pmatrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{pmatrix}\!>\!N\Big)\,Cu\,Cl$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!>\!N\ N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix} \cdot 2\,Cu\,Cl$ zukommt. Dieses Doppelsalz, welches beim vollständigen Ausschluß von Feuchtigkeit ganz beständig ist, erleidet durch Wasser, Alkalien oder Säuren sofort Zerlegung in Dibenzylamin, Benzalbenzylamin und Kupferchlorür. Auch unter den mildesten Zersetzungsbedingungen war es auf keine Weise möglich, Dibenzylstickstoff oder Tetrabenzylhydrazin zu fassen. Meine anfängliche Befürchtung, daß es sich in diesem Falle um ein Gemisch von Doppelsalzen des Dibenzylamins und Benzalbenzylamins handle, hat sich nicht bestätigt, denn die verfilzten Nädelchen erscheinen unter dem Mikroskop durchaus einheitlich. Die Spaltungen mit Säuren ergaben die für Tetrabenzylhydrazin resp. Dibenzylstickstoff stimmenden Mengen an Dibenzylamin und Benzalbenzylamin. Vielleicht handelt es sich also um ein Doppelsalz des Tetrabenzylhydrazins. Aber da eine Molekulargewichtsbestimmung in Anbetracht der Unlöslichkeit des Doppelsalzes nicht ausführbar war, und die Substanz schon bei der Berührung mit Wasser zerfällt, so ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß das Molekulargewicht nur halb so groß ist, wie das des Hydrazin-Doppelsalzes, daß es sich also um eine Verbindung $[(C_6H_5\ CH_2)_2\ N].\ Cu\,Cl$ handelt. Möglicherweise entspricht die Verbindung den von Manchot[1]) eingehend untersuchten Doppelverbindungen, welche $CuSO_4$,

[1]) Annal. 375, 308.

$FeSO_4$, $CuCl_2$, HCl usw. mit dem anorganischen Verwandten des Dialkylstickstoffes, dem Stickoxyd, eingehen.

Die Einwirkung von Silberpulver führt auch nicht zum Hydrazin, sondern nur zu den erwähnten Spaltstücken, und es ist deshalb keine endgiltige Entscheidung über die Konstitution der Verbindung zu treffen.

Ein weiterer Versuch ging vom **Dibenzylamin-Magnesiumjodid** aus. Dieses wurde nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!MgJ + \begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!Cl \longrightarrow MgClJ + \left(\begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N\right)_2$$

mit Dibenzylchloramin in absolut aetherischer Lösung zusammengebracht, um unter Abspaltung von Magnesiumchlorid die Polymerisation zum Hydrazin zu ermöglichen.

Es findet sofort eine Einwirkung der beiden Stoffe auf einander statt; aber trotzdem die Bedingungen für die Erhaltung des Hydrazins möglichst günstig gewählt wurden, entsteht dasselbe ebensowenig wie nach den früheren Methoden. Im Aether finden sich die Spaltstücke: Dibenzylamin und Benzalbenzylamin vor, sodaß der Gedanke nahe liegt, daß auch hier gar kein Zusammentritt der Radikale stattfand, daß vielmehr zwei Moleküle Dibenzylstickstoff sofort nach ihrer Entstehung eine Umsetung in der bekannten Weise unter Wasserstoffaufnahme resp. Abgabe erleiden:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\ CH_2 \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + \begin{matrix} C_6H_5\ CH \\ C_6H_5\ CH_2 \end{matrix}\!\!\geqslant\!N.$$

Hier ist allerdings auch **die** Erklärung möglich, daß die komplexe Magnesiumbase aus dem Molekül des Chloramins einfach ein Molekül Salzsäure abgespalten habe.

Versuche zur Darstellung von Oxyhydrazinen.

Während die bisher bekannt gewordenen ditertiären Hydrazine relativ unbeständig sind, scheinen die trisubstituierten Hydrazine weniger empfindlich zu sein, denn sie lassen sich unzersetzt destillieren und geben mit Säuren beständige Salze. Zwischen den trisubstituierten und den ditertiären Hydrazinen stehen die trisubstituierten Oxyhydrazine und ihre Abkömmlinge: $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N-N\!<\!\begin{matrix} R \\ OH \end{matrix}$ (Cl, Br, SO_4H).

Verbindungen dieser Art sind bisher ebensowenig bekannt geworden, wie Oxyhydrazine mit weniger als drei Substituenten; und es ist zweifelhaft, ob sie überhaupt existieren. Sie leiten sich vom Oxyhydrazin NH_2 NHOH ab, dem NN-Analogen des Hydroxylamins. Das einfache NH_2HNOH entsteht möglicherweise durch Einwirkung von NH_2 Cl auf NH_2 OH. Wahrscheinlich wird allerdings die Reaktion nur zu einer Oxydation führen; und es ist anzunehmen, daß das Oxyhydrazin, selbst wenn es entstünde, sofort in NH_2NH_2, N_2 und $2\,H_2O$ zerfallen würde.

Die Reduktion von Nitramid oder Untersalpetriger Säure werden kaum an dem gewünschten Punkte zu unterbrechen sein. Am meisten Aussicht auf Erfolg boten eben die Versuche, die **trisubstituierten** Oxyhydrazine zu fassen, da die Wahrscheinlichkeit, daß unter Wasseraustritt ein Zerfall stattfinden würde, bei den so zusammengesetzten Substanzen bedeutend geringer war als bei dem Oxyhydrazin selbst oder seinen mono- und disubstituierten Derivaten. Besonders die Einführung von Phenylgruppen in das Molekül des Oxyhydrazins schien eine gewisse Sicherheit gegen Umwandlungen zu geben.[1])

[1]) Ein Derivat des Oxyhydrazins entsteht nach Angeli und Castellana (R. A. L. 14, 1, 272) primär bei der Reaktion zwischen Piperydin und Dioxy—Ammoniak: $C_5H_{10}\,N\,N\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$. Diese hypothetische Verbindung verwandelt sich unter Wasserabspaltung momentan in das Tetrazen: $C_5H_{10}\,N\,N\,N\,N\,C_5H_{10}$.

Die verschiedenartigen Versuche, welche ich in dieser Richtung anstellte, verlaufen in Form von Ausweichreaktionen, in der Weise, daß die gesuchten Oxyhydra ine in allen Fällen, wo sie unzweifelhaft entstehen, in verschiedenen Richtungen eine sofortige Umwandlung erfahren. Es bestätigt sich also auch hier, daß vierfache Substitution des Hydrazin-Moleküls zu einem labilen, reaktionsfähigen System führt, das in diesem Falle allerdings seine Zerlegung nicht an der Bindung zwischen den beiden N-Atomen erleidet.

Die vorgezeichnete Methode zur Synthese solcher Oxyhydrazine lag in der Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf Nitrosamine. Denn nach den Untersuchungen von J. Sand und F. Singer[1]) entsteht aus Stickoxyd und Brombenzolmagnesium in guter Ausbeute Nitrosophenylhydroxylamin; ähnlich verläuft die Reaktion mit Jodmethylmagnesium. Es war zu erwarten, daß die Nitrosamine dieselben Umsetzungen erleiden würden.

$$O\,N\,N\,O + C_6\,H_5\,Mg\,Br + H_2\,O \longrightarrow O{-}N{-}N{<}\begin{matrix}C_6\,H_5\\O\quad H\end{matrix} + Mg\,OH\,Br.$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}N\,N\,O + C_6\,H_5\,Mg\,Br \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}{>}N\,N{<}\begin{matrix}C_6\,H_5\\O\quad H\end{matrix} + Mg\,OH\,Br.$$

Gleich beim ersten Versuch mit **Diaethylnitrosamin** und Jodaethylmagnesium beobachtete ich schon während der Reaktion die Entwickelung von **Aethan.** Als Endprodukt wurde das **Diaethylhydrazon des Acetaldehyd's** isoliert. Daraus geht hervor, daß schon das erste Anlagerungsprodukt $\begin{matrix}C_2\,H_5\\C_2\,H_5\end{matrix}{>}N{-}N{<}\begin{matrix}C_2\,H_5\\O\,Mg\,J\end{matrix}$ die Gruppe $Mg\,OH\,J$ gegen die eingetretene Aethylgruppe hin abspaltet; mit einem zweiten Molekül $J\,Mg\,C_2\,H_5$ entsteht daraus Aethan.

---

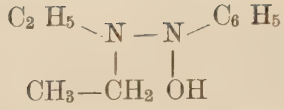
[1]) Annal. 329, 190 (1903).

Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion zwischen **Diphenylnitrosamin** und **Jodaethylmagnesium**; hierbei wird das **Diphenylhydrazon des Acetaldehyds** gebildet. Im Gegensatz hierzu wird bei der Reaktion von Diphenylnitrosamin mit Zinkaethyl unter Abspaltung der NO Gruppe β Diaethylhydroxylamin gebildet.[1])

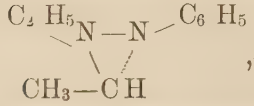
Wenn man nun **Brombenzolmagnesium** auf ein Nitrosamin einwirken ließ, so war dem primären Produkt $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!N-N\!<\!\begin{matrix} O\,Mg\,Br \\ C_6H_5 \end{matrix}$ nicht in der gleichen Weise Gelegenheit zur Abspaltung gegeben. **Diaethylnitrosamin** hätte so Diaethylphenyl-oxyhydrazin $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N-N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ O\quad H \end{matrix}$ liefern sollen. Allein hierbei entstehen zwei Hydrazinbasen, beide Produkte einer Ausweichreaktion. Die eine ist das noch unbekannte α **Diaethylphenylhydrazin** $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N-N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$. Bei seiner Bildung hat also einfache Reduktion der Hydroxylgruppe stattgefunden. Die zweite wurde als **Phen-aethyl-aethyl-phenylhydrazin** von der Konstitution $\begin{matrix} & & C_6H_5 & & \\ & & | & & \\ CH_3- & CH & & & C_6H_5 \\ & C_2H_5 & >N-N< & & H \end{matrix}$ erkannt. Sie liefert bei der Reduktion **Anilin** und **Aethyl-α-phenylaethylamin**: $\begin{matrix} & C_6H_5 & \\ & | & \\ CH_3- & C-H & \\ & C_2H_5 & >NH. \end{matrix}$ Bei ihrer Bildung sind also zwei Mol. Brombenzolmagnesium in Reaktion getreten. Ihre Entstehung gibt das klarste und anschaulichste Bild von der Unbeständigkeit der Oxyhydrazine, denn sie zeigt mit aller Deutlichkeit, daß bei der mangelnden Möglichkeit, mit dem eigenen Substituenten Wasser abzuspalten, die des benachbarten Stickstoffatomes dazu herangezogen werden.

---

[1]) Lachmann Ber. 33, 1022. Vergl. auch Am. 21, 433 (1899).



Diaethylphenyloxyhydrazin gibt als Zwischenprodukt eine zyclische Hydrazinverbindung



,deren Ring durch ein zweites Molekül Brombenzolmagnesium an der Stelle der punktierten Linie durch Addition von Phenyl und Wasserstoff wieder geöffnet wird.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

Tetra-aethyl-Tetrazen.

Die Darstellung geschah nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Vorschrift. Es ist ratsam, die Reduktion der Nitrosamine mit Zink und Eisessig zum as Hydrazin bei möglichst tiefer Temperatur unter ständigem Rühren vorzunehmen. Die Ausbeuten werden bei 0 bis 5° + bedeutend besser, als wenn man, wie gewöhnlich angegeben, die Reduktion bei 20 bis 25° vornimmt. Bei so hohen Temperaturen ist die Gefahr, daß das Hydrazin direkt zum sekundären Amin reduziert wird, zu groß.

Bei der Destillation der wässerigen Diaethylhydrazinlösung gewann ich stets in ziemlich beträchtlicher Menge einen öligen, in Wasser unlöslichen Vorlauf, der sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch aus **Tetraaethyltetrazen, Diaethyl-aethyliden-Hydrazon** und anderen, nicht näher untersuchten Produkten erwies. Er wurde in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 12 mm Druck und 79° übergehende Fraktion ist reines **Tetraaethyltetrazen**

0. 1057 g Sbst.: 30.8 ccm (18°, 722 mm).

$C_8 H_{20} N_4$: Ber.: N 32,54

Gef.: N 32.47.

Durch Säuren wird der Azostickstoff abgespalten. Von Busch und Weiss[2]) wurde schon früher bei der Darstellung

[1]) Annal. 199, 319.

[2]) Ber. 33, 2702.

des Dibenzylhydrazins das gleichzeitige Auftreten von Dibenzyl-Benzal-Hydrazon beobachtet; und von Knorr[1]) wurden bei der Reduktion des Piperylnitrosamins stets beträchtliche Mengen Dipiperyltetrazen gefunden. Wahrscheinlich verläuft also die Reduktion der Nitrosamine über die Tetrazene. Die Gewinnung von Hydrazon erklärt sich durch die Zersetzung, welche das Tetrazen durch die stets im Ueberschuß vorhandene Essigsäure erfahren kann. Es bildet sich in meinem Falle Diaethylamin, Aethylamin und Acetaldehyd. Letzterer verbindet sich mit dem Diäthylhydrazin zu dem Hydrazon.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N\!-\!N\!=\!N\!-\!N\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + H_2O \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!NH + C_2H_5NH_2 + CH_3COH + N_2.$$

$$CH_3COH + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N\!-\!NH_2 \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N\!-\!N\!=\!CHCH_3 + H_2O.$$

Nach der Oxydation des Diaethylhydrazins zum Tetraaethyltetrazen mit Quecksilberoxyd wurde das ölig abgeschiedene Tetrazen durch Chlornatrium ausgesalzen und in Alkohol und Aether aufgenommen. Es destilliert bei 12 mm und 79°.

0.1455 g Subst: 43.1 ccm N (18°, 722 mm).
$C_8H_{20}N_4$: Ber.: N 32,54
Gef.: N 32,47

Der von E. Fischer erwähnte lauchartige Geruch, welcher bei einem Tetrazen merkwürdig erscheinen mußte, rührt von einer sehr leicht flüchtigen Quecksilberverbindung her, welche regelmäßig in dem vom Aether befreiten Oele auskrystallisierte. Das Tetrazen selbst besitzt, wie zu erwarten war, einen angenehmen, dem Diaethylaethyliden-

[1]) Annal. 221, 299.

hydrazon sehr ähnlichen Geruch, wovon ich mich überzeugen konnte, als ich das Tetrazen aus dem oben erwähnten Vorlauf isolierte. Die **Quecksilberverbindung** besteht aus weißen glänzenden Blättchen von Smp. 191°, welche in Wasser, Säuren und Basen unlöslich, in Chloroform und in siedendem Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer löslich sind. Der Geruch ist außerordentlich durchdringend, lauchartig und ekelerregend. Die Verbindung ist im höchsten Grade giftig. In Spuren eingeatmet, bewirkt sie Kopfschmerzen und Speichelfluß. Leider war die Menge, welche ich erhielt, so minimal, daß ich die Konstitution der Verbindung nicht näher aufklären konnte. Sie enthält Quecksilber, Kohlenstoff, Wassertoff, Chlor und ist frei von Stickstoff.

0.3000 g Sbst.: 0. 1044 g CO_2, O. 0544 g H_2O.
0.1089 g „ 0. 0396 g CO_2, O. 0217 g H_2O.
0.0894 g „ 0. 00 ccm N
0.1519 g „ 0. 1093 g HgS
0.1089 g „ 0. 0671 g Hg.
0.1943 g „ 0. 1130 g Ag Cl.

Gef.: C. 9.92, 9.49 H 2.23, 2.03 Hg. 61.60, 62.00 Cl. 14.37.

Auffallend bleibt das Fehlen des Stickstoffs, und die Anwesenheit von Chlor. Da Fischer zur Isolierung des Tetrazens kein Chlornatrium benützte, so ist anzunehmen, daß der lauchartige Geruch des von ihm isolierten Tetrazens von einer ähnlich zusammengesetzten Quecksilberverbindung $Hg(C_2H_5)_2$ herrührte. Der Chlorgehalt meiner Quecksilberverbindung kann aber nur aus dem Chlornatrium stammen, denn das zur Oxydation benutzte Quecksilberoxyd war vollkommen chlorfrei. Eine mechanische Beimengung von NaCl ist ausgeschlossen, da die Substanz verschiedentlich aus Alkohol umkrystallisiert wurde, und da die doppelt ausgeführten Analysen von zwei Substanzen gemacht wurden, welche vollkommen unabhängig von einander dargestellt waren. Merkwürdig erscheint auch die Flüchtigkeit der Verbindung, wenn man berücksichtigt, daß sie etwa 11% Sauerstoff enthalten muß.

Die Bestimmung des Chlors wurde nach Carius in der Weise ausgeführt, daß die Substanz durch vierstündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 200° mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat zersetzt wurde. Das Chlorsilber wurde im Goochtiegel gewogen.

Das Quecksilber wurde einmal als Quecksilbersulfid gewogen, und die Substanz zu dem Zweck durch vierstündiges Erhitzen im Einschlußrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt. Die zweite Bestimmung geschah gleichzeitig mit der Elementaranalyse. Das Quecksilber kondensierte sich in dem vorderen, etwa 10 cm langen kalt gehaltenen Teil der Röhre, und wurde mit Salpetersäure vorsichtig herausgelöst. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, unter Zusatz von Ammonoxalat und sehr wenig Salpetersäure in Wasser gelöst, und zur Trennung von den geringen Mengen Kupfer, welche ebenfalls in Lösung gegangen waren, der Schnellelektrolyse unterworfen.

Wie die meisten Tetrazene verpufft auch das **Tetraaethyltetrazen** beim Ueberhitzen. Die Abgabe von Stickstoff erfolgt erst bei 130° allmählich. Ein Teil destilliert unzersetzt, und die zur Abspaltung des Azostickstoffs nötigen hohen Temperaturen bewirken den vollständigen Zerfall des intermediär entstehenden Diaethylstickstoffs. Zur völligen Zersetzung des Tetrazens benützte ich einen Fraktionierkolben, welcher mit Kolonnenaufsatz versehen war, damit nur die niedriger siedenden Spaltstücke abdestillieren konnten. Die Reaktion verläuft unter Stickstoffentwicklung und gleichzeitiger Reduktion und Oxydation des Diaethylstickstoffs.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!N\!=\!N\!-\!N\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + N_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \end{matrix}\!\!>\!N.$$

Das **Diaethylamin** wurde zum Nachweis mit Salzsäure und Natriumnitrit in Nitrosamin übergeführt.

Das **Aethylidenaethylamin** gab mit verdünnter Salzsäure den Geruch von Acetaldehyd und Crotonaldehyd. Die Aldehyde

wurden aus der sauren Lösung abdestilliert und durch Reduktion von Silbernitratlösung nachgewiesen. Das Vorhandensein der Schiff'schen Base: Aethylidenaethylamin, wurde, nach einem vergeblichen Versuche, mit Kohlensäure ein Carbamat zu isolieren, durch seine Reaktionsfähigkeit gegen Blausäure erkannt. Nach Henry und Dewael[1]) bildet sich Cyandiaethylamin:

$$CH_3{-}CH{=}N{-}C_2H_5 + HCy \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle Cy}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}C_2H_5$$

Das Basengemisch absorbiert lebhaft wasserfreie Blausäure und erwärmt sich dabei ziemlich stark. Die Destillation ergab zwei Fraktionen: Bei 50 – 60° geht unverändertes Diaethylamin über, bei 120—140° destilliert ein Basengemisch, welches Cyandiaethylamin enthält Die letztere Fraktion gibt nämlich beim Zersetzen durch chlorfreie Kalilauge, und Ansäuern deutlichen Blausäuregeruch, und mit Silbernitrat einen Niederschlag von Cyansilber.

Die Anlagerung von **Stickoxyd** an das Radikal **Diaethylstickstoff,** wovon im theoretischen Teil ausführlich die Rede war, geschah unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff. Die hierzu nötige Apparatur, welche in derselben Weise bei den übrigen Tetrazenen Verwendung fand, ist folgendermaßen zusammengesetzt:

Stickoxyd, aus verdünnter Salpetersäure und Kupferspähnen gewonnen, durch Waschen mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, wird in ziemlich schnellem Strom in den mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben, welcher die Tetrazenlösung enthält, eingeleitet. Vor Beginn des Versuches wird der Kolben durch einen langsamen Kohlensäurestrom vollständig von Luft befreit. Vermittelst eines, mit Quetschhahn verschließbaren T-Stückes, welches zwischen dem Stickoxydzuleitungsrohr und Kohlensäurezuleitungsrohr eingeschaltet ist, gelingt es, den dort befindlichen

[1]) Bull. Acad. roy. Belg. 04. 747.

Luftsauerstoff ebenfalls vollständig durch Kohlensäure zu verdrängen. Nach Beendigung der Stickoxydeinwirkung wird noch längere Zeit Kohlensäure durchgeleitet, um alles unverbrauchte Stickoxyd völlig zu entfernen.

Tetraaetyltetrazen ist erst bei einer Temperatur dissoziiert, bei welcher die Selbstzersetzung des **Diaethylstickstoffs** außerordentlich groß ist. Infolgedessen kann man nur einen kleinen Teil des Radikals in **Nitrosamin** überführen. Nach einstündigem Einleiten von Stickoxyd und Kohlensäure in die ca. 140° heiße Tetrazenlösung war Diaethylnitrosamin nur in Spuren entstanden, und der größte Teil des Tetrazens unverändert geblieben. Nach weiterem einstündigen Erhitzen auf ca. 170° erhielt ich aus 4 g Tetraaethyltetrazen 0,2 g reines Diaethylnitrosamin.

Das Diaethylnitrosamin, welches durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure von geringen Mengen Tetrazen befreit, und durch Ausaethern und Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt war, wurde an seinem intensiven Geruch erkannt. Ich führte es durch Reduktion mit Zink und Eisessig in das as Diaethylhydrazin über, und reduzierte mit dem gewonnenen Hydrazin Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Die Spaltung des **Tetraaethyltetrazens** durch **Jodalkyl** führt nicht, wie gewünscht, zur Bildung eines Hydrazoniumjodids; es tritt vielmehr eine Spaltung an der NN Brücke ein.

Durch Jodmethyl wird schon bei 0° lebhafte Stickstoffentwicklung hervorgerufen. Die Spaltstücke, wahrscheinlich Diaethyldimethylammoniumjodid und Diaethyljodamin wurden nicht untersucht, da der Reaktionsverlauf beim Dipiperyl- und Tetrabenzyltetrazen genauer festgestellt wurde.

Brom zersetzt das Tetraaethyltetrazen ebenfalls schon unter Eiskühlung. In der aromatischen Reihe wandert das

Brom aus dem Diarylbromamin sofort in den Kern.[1]) Bei der Aethylverbindung entstehen Polymerisationsprodukte des Aethylidenaethylamins.

$$Br_2 + (C_2H_5)_2N\,N{=}N\,N(C_2H_5)_2 \longrightarrow 2\,C_2H_5{-}N{=}C_2H_4 + N_2 + 2\,HBr.$$

Ein Mol. Tetraaethyltetrazen in Chloroform gelöst, und vorsichtig mit einer stark verdünnten Lösung von ein Mol. Brom in Chloroform versetzt, gibt trotz Eiskühlung sofort deutliche Stickstoffentwicklung. Die Lösung behält die rotbraune Färbung bei. Nach dem Verdunsten des Chloroforms im Vakuum hinterbleibt ein dickes rotbraunes Öl, welches zum Teil aus polymerisiertem Aethylaethylidenamin besteht.

Tetrabenzyltetrazen.

Bei der Oxydation des as Dibenzylhydrazins zum Tetrazen verwendete ich statt des von Curtius[2]) vorgeschlagenen Quecksilberoxyds eine alkoholische Lösung von Chinon, wodurch die sonst unvermeidliche Gasentwicklung fast ganz vermieden werden kann.

Zu einer Lösung von 10 g Dibenzylhydrazin in 20 ccm 96%igem Alkohol läßt man bei ca. 0° eine Lösung von 5 g Chinon in 100 ccm eiskaltem 96%igem Alkohol tropfen. Das Tetrazen scheidet sich bald in feinen Nadeln aus, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt, und aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

Ausbeute: 6 g reines Tetrabenzyltetrazen Smp. 98—99°.

Das Tetrazen ist gegen Wärme ähnlich wie Tetraaethyltetrazen relativ beständig. Bei vorsichtigem Erwärmen des trockenen Tetrazens beginnt die Stickstoffentwicklung bei 128°. Eine Lösung von 0,5 g Tetrazen in 5 g trockenem

---

[1]) Ber. 40, 4266 (1907).

[2]) Ber. 34, 559.

Xylol hatte erst nach vier Stunden ihren gesamten Azostickstoff abgegeben:

0,5000 g Sbst: 28.4 ccm N (16°, 713 mm)

Ber.: N 6 67%

Gef.: 6.29%

Die Entstehung eines ditertiären Hydrazins war weder bei langem noch bei kurzem Erhitzen zu konstatieren. Sobald das nach dem Abdestillieren des Xylols bleibende braune Öl mit Salzsäure versetzt wird, scheidet sich schwer-lösliches salzsaures **Dibenzylamin** ab, (Smp. des Nitrosamins 60°, Walder[1]) fand 61°). Das zweite Spaltstück des Tetrazens, das **Benzalbenzylamin,** gibt sich beim Erhitzen der salzsauren Lösung durch das Auftreten von Benzaldehydgeruch zu erkennen. Eine Stickstoffentwicklung, welche auf das Vorhandensein von unzersetztem Tetrazen deuten würde, habe ich nicht bemerkt.

Die Destillation des braunen Öles unter vermindertem Druck führt zu keinem Resultat, weil das Hydrazin die hohen zur Destillation nötigen Temperaturen nicht verträgt.

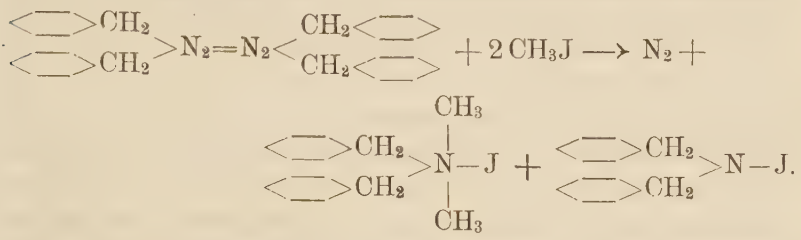
Das Tetrabenzyltetrazen zeigt gegenüber **Jodmethyl** eine größere Beständigkeit als Tetraaetyltetrazen; es wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

Ein Mol. Tetrazen und vier Mol. Jodmethyl, in wenig Benzol gelöst, wurden auf dem Wasserbad acht Stunden erhitzt, das Benzol im Vacuum fortgenommen, die ausgeschiedenen Krystalle (3,3 g aus 5 g Tetrabenzyltetrazen) durch wenig Alkohol in Lösung gebracht, und vorsichtig mit absolutem Aether gefällt. Nach dem Waschen mit einem Aetheralkoholgemisch 1 : 2 und Umkrystallisieren aus Wasser waren sie rein weiß und zeigten den Smp. 191°. Das Salz ist reines Dibenzyldimethylammoniumjodid; bisher war nur das entsprechende Chlorid bekannt.

[1]) Ber. 19, 1633.

0.1852 g Sbst.: 0.3678 g CO_2, 0.0971 g H_2O
0.1936 g „ 7.4 ccm N (15°, 712 ccm)
0.1546 g „ 0.1025 g AgI.
$C_{16}H_{20}NI$: Ber: C 54.39 H 5.67 N 3.96 I. 35.97
Gef: „ 54.17 „ 5.86 „ 4.24 „ 35.84

Wenn die Reaktion nach der im theoretischen Teil erörterten Formel



verlief, so mußte sich das Dibenzyljodamin oder Jodwasserstoff und Benzalbenzylamin in der Mutterlauge vorfinden.

Die alkoholisch-aetherische Mutterlauge wurde, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum, mit Wasser und Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung enthält Jod und Benzaldehyd. Letzterer wurde durch den Geruch und durch Benzalazinbildung nachgewiesen. Die wässerige Lösung scheidet bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge das Monobenzylamin als Öl ab. Die Base besitzt den Geruch aliphatischer Amine, färbt Kurkumapapier braun und wird nach dem Ausaethern und Trocknen durch aetherische Salzsäure gefällt.

Bei der Behandlung der Mutterlauge mit Wasser und Aether hinterblieben dunkle Krystalle, welche wohl ein Jodadditionsprodukt des Dibenzyldimethylammoniumjodid darstellen. Wird das Jod durch schwefelige Säure entfernt, so erhält man das Dibenzyldimethylammoniumjodid zurück, welches seinerseits durch Jodjodkalilösung leicht in dunkle Krystalle übergeführt werden kann.

Dipiperyl-Tetrazen.

Dipiperyltetrazen, nach der Vorschrift von Knorr[1]) dargestellt, entwickelt mit verdünnter Salzsäure bei 60° Stickstoff. Es destilliert, wie Knorr feststellte, zum Teil unzersetzt. Um die Zersetzung vollständig zu gestalten, wurden 3 g Tetrazen in hoch angesetztem, mit Kolonnen versehenen Fraktionierkolben allmählich im Metallbad erhitzt. Die Gasentwicklung begann bei einer Badtemperatur von 175°. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen: die erste, stark nach Piperidin riechende, destilliert bei 105–120°, die zweite angenehm riechende Fraktion von 160–170° enthält vermutlich das von Wolffenstein[2]) eingehend untersuchte Tetrahydropyridin, entsprechend der Formel:

$$C_5H_{10}NN_2NC_5H_{10} \longrightarrow C_5H_{11}N + N_2 + C_5H_9N.$$

Die Zersetzung mit **Jodmethyl** ist schon in der Kälte vollständig. Ein Mol. Tetrazen und vier Mol. Jodmethyl, in wenig absolutem Aether gelöst, scheiden nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur dunkle Krystalle ab, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie werden durch Waschen mit Aether vom Jodmethyl und unverändertem Tetrazen befreit, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt, in Wasser gelöst, eingedampft und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, breite Platten Smp. 323°.

0.1150 g. Sbt.: 0.1122 g AgI
$C_7H_{16}NI$: Ber.: I 52.70
Gef.: I 52.74

Die Krystalle stimmen nach Schmelzpunkt und Zusammensetzung mit dem von Wedekind und Oechslen[3]) beschriebenen Dimethylpiperidiniumjodid überein.

---

[1]) Annal. 221, 299.
[2]) Ber: 25, 2784.
[3]) Ber. 35, 1076.

Außer dem Dimethylpiperidiniumjodid ist das Auftreten von jodwasserstoffsaurem Piperideïn zu erwarten. Wahrscheinlich liegt ein Umwandlungsprodukt dieses Körpers in dem braunen jodhaltigen Rückstand vor, welcher beim Lösen des Piperidiniumjodids hinterbleibt.

---

s Dimethyldiphenyl-Hydrazin.

Die Base erhielt ich durch einstündiges Kochen von 20 g s-Dimethyldiphenyltetrazen in 120 ccm Xylol am Rückflußkühler. Um eine Oxydation durch Luftsauerstoff zu verhindern, wurde beständig ein langsamer Kohlensäurestrom durchgeleitet. Sobald das Xylol zu sieden begann, ging plötzlich eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwicklung vor sich, welche einige Zeit ohne äußere Wärmezufuhr anhielt. Die anfangs schwach gelbliche Lösung färbte sich allmählich dunkler und wurde schließlich dunkel rotbraun. Das Xylol wurde bei vermindertem Druck fortgenommen, und das zurückbleibende dunkle Öl im Kathodenvacuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Das erste Destillat, welches bei allmählich steigender Temperatur zwischen 80—140° bei einem Druck von 3 mm aufgefangen wurde, ist schwach gelb gefärbt und riecht etwas nach Phenylisonitril. Franzen und Zimmermann hielten bei ihren oben erwähnten Versuchen die bei 118° und 18 mm übergehende Hauptfraktion für Phenylisonitril und führten eine Stickstoffbestimmung davon auf. Isonitril siedet aber bei einem Druck von 20 mm bei 64°, konnte in der Fraktion also nur in geringen Mengen enthalten sein. Auch die Entwicklung von Ammoniak, dessen Entstehung nach F. und Z. in größerer Menge zu erwarten war, war kaum durch Kurkumapapier nachzuweisen. Das Destillat, welches ich isolierte, besteht zum größten Teil aus Methylanilin und der entsprechenden Schiff'schen Base, deren Stickstoffgehalt von dem des Isonitrils nur wenig abweicht, und gibt mit Säuren keine

Farbenerscheinungen; diese würden auf einen Gehalt an Tetrazen oder ditertiären Hydrazin deuten.

Das zweite Destillat wurde bei 1 mm Druck bei 138° destilliert. Oberhalb dieser Temperatur geht eine geringe Menge brauner Polymerisationsprodukte über, welche sich mit Säuren nicht färben. Das zweite Destillat stellt das reine s Dimethyldiphenylhydrazin dar. Es ist charakterisiert durch die mit Säuren entstehenden Farbenerscheinungen. Vom Tetrazen, welches genau dieselben Färbungen mit Säuren hervorruft, unterscheidet es sich durch das Ausbleiben der Stickstoffentwicklung.

0.1815 g Sbst.: 21.8 ccm N (17° 720 mm)
0.1676 g „ 0.4889 g CO_2, 0.1172 g H_2O
$C_{14}H_{16}N_2$: Ber.: C 79.25 H 7.55 N 13.20
Gef.: C 79.52 H 7.82 N 13.40

Molekulargewicht in gefrierendem Benzol K = 50

0.1995 g gaben in 18.6 g Benzol = 0.282
M Ber.: 212
Gef.: 190

Eigenschaften: das s Dimethyldiphenylhydrazin stellt ein schwerflüssiges, nicht erstarrendes Öl dar, welches selbst bei einem Druck von 1 mm nicht ganz ohne Zersetzung siedet. Das reine Hydrazin hinterläßt nämlich einen dickflüssigen braunen Rückstand und erhält durch die Destillation eine dunklere Farbe. Diese Erscheinung beruht auf der früher besprochenen Dissoziation und sekundärer Zersetzung der Radikale. Der Geruch der Base ist nicht sehr ausgeprägt. Eine Spur Hydrazin gibt in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller, mit einem Überschuß von Eisessig Violettfärbung und intensive Blaufärbung, welche allmählich in Grün übergeht und schließlich verschwindet. Ebenso wirkt aetherische Salzsäure auf eine Chloroformlösung des Hydrazins.

Da das Tetrazen genau dieselben Farbenerscheinungen zeigt, und sich dabei nur durch die Stickstoffentwicklung

vom Hydrazin unterscheidet, so kann man den Schluß ziehen, daß die Säurespaltung bei beiden in denselben Bahnen verläuft.

Für einen Versuch, die Spaltung des ditertiären Hydrazins in die Radikale nachzuweisen, stand nur eine geringe Menge Substanz zur Verfügung.

Eine Lösung von 0,5 g Diphenyldimethylhydrazin in 5 g trockenem Xylol wurde in der beim Tetraaethyltetrazen besprochenen Weise mit Stickoxyd behandelt, das dabei erhaltene Nitrosamin gereinigt, zum Hydrazin reduziert, und dieses durch Quecksilberoxyd in das Tetrazen übergeführt.

---

s Diaethyl-diphenyl-hydrazin.

Diese Verbindung wird genau so wie das Diphenyldimethylhydrazin durch einstündiges Erhitzen einer 20%igen Xylollösung des Tetrazens im Kohlensäurestrom erhalten. Auch hier tritt Braunfärbung auf, da sich das Aethylidenanilin polymerisiert. Die erste Fraktion bei 1 mm Druck und 100—140° enthält hauptsächlich Aethylanilin, und Aethylidenanilin. Das reine s Diaethyldiphenylhydrazin destilliert bei 1 mm und 141° unter teilweiser Zersetzung. Es ist mit Wasserdampf flüchtig, jedoch in so geringer Menge, daß eine Reinigung auf diesem Wege nicht angebracht erschien.

0.2262 g Sbst.: 23.4 ccm N (16°, 719 mm)
0.1892 g „ 0.5587 g CO_2, 0.1441 g H_2O
$C_{16}H_{20}N_2$: Ber.: C 80,00 H. 8.33 N 11.67
Gef.: C 80.39 H. 8.52 N 11.55

Molekulargewicht in gefrierendem Benzol K = 50
0.1870 g gaben in 12.9 g Benzol = 0.347
M Ber : 240
Gef.: 209

Alle Eigenschaften der Methylverbindung, welche oben besprochen wurden, gelten auch für das Diaethyldiphenylhydrazin.

Hydrazobenzol und Stickoxyd.

Im Anschluß an die Versuche, welche sich mit dem Nachweis der gemischt-aromatischen Radikale befassen, wurde auch Hydrazobenzol auf Spaltbarkeit geprüft.

5 g reines Hydrazobenzol wurden, in 20 g Xylol gelöst, in bekannter Weise mit Stickoxyd behandelt, und das Xylol eine Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dem Abdestillieren des Xylols im Vacuum und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Ligroin wurden 4,8 g unverändertes Hydrazobenzol vom Smp. 125° zurückgewonnen. Nachweis durch Oxydation mit Quecksilberoxyd zum Azobenzol Smp. 68°. Ein Auftreten von Diazobenzol oder Phenol war auch nicht in Spuren wahrzunehmen.

Dimethyl-diphenyl-tetrazen und Stickoxyd.

Dieses Tetrazen ist infolge seiner leichteren Dissoziierbarkeit der Einwirkung des Stickoxyds eher zugänglich als die rein aliphatischen.

5 g reines Tetrazen wurden in 25 ccm trockenem Xylol gelöst, die Lösung $1^1/_2$ Stunden im Sieden erhalten, und gleichzeitig ein lebhafter Strom von Stickoxyd durchgeleitet. Die Xylollösung färbte sich ziemlich schnell rotbraun. Nachdem das Xylol im Vacuum entfernt war, wurde das zurückbleibende Öl durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Aus der zur Bindung des Methylanilins angesäuerten Lösung wurde das Methylphenylnitrosamin ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet.

Ausbeute: 1,3 g Methylphenylnitrosamin = 25 %

Das Nitrosamin besaß den charakteristischen etwas süßlichen Geruch. Es wurde durch Reduktion mit Zink und

Eisessig in das Hydrazin, und letzteres durch Oxydation mit Queksilberoxyd in das Tetrazen übergeführt. Die so gewonnenen glänzenden Tetrazenblättchen geben mit Säuren die charakteristischen Färbungen und Stickstoffentwicklung.

Kontrollversuch:

um den zur Einwirkung von Stickoxyd benutzten Apparat auf Abwesenheit von Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zu prüfen, wurde derselbe Versuch mit Methylanilin wiederholt.

5 g Methylanilin, in 25 ccm Xylol gelöst, wurden $1^1/_2$ Stunden der Einwirkung von Stickoxyd ausgesetzt. Nach der Wasserdampfdestillation und dem Ansäuren hinterblieb ein Rückstand von weniger als 0,1 g Nitrosamin.

Diaethyl-diphenyl-tetrazen und Stickoxyd.

Der Nachweis der Dissoziation beim Erhitzen wurde in der, bei der Methylverbindung näher angegebenen Weise durchgeführt, und verläuft in genau demselben Sinne. In siedendem Toluol ist die Einwirkung des Stickoxyds minimal, und die Hauptmenge des Tetrazens wird nach einer Stunde vollständig unzersetzt zurückgewonnen. Dagegen verläuft die Zersetzung in Xylol innerhalb einer Stunde mit einer Ausbeute von 15% reinem Nitrosamin. An eine auch nur annähernd quantitative Ausbeute an Nitrosamin war natürlich nicht zu denken, da der bei der Spaltung entstehende Aethylphenylstickstoff sich, wie oben ausgeführt, sehr schnell weiter verändert. Von dieser Zersetzung rührt die allmählich immer dunkler werdende Färbung der erhitzten Xylollösung her.

Das Nitrosamin, welches in derselben Weise gereinigt wurde wie die Methylverbindung, wurde mit Zink und Eisessig reduziert und das entstandene Hydrazin mit Queksilberoxyd zum Tetrazen oxydiert. Auf Zusatz von Alkohol erstarrte das Tetrazen zu Krystallen, welche mit konzentrierter Schwefelsäure Stickstoffentwicklung und mit Eisessig die entsprechenden Färbungen gaben.

Kontrollversuch:

Aethylanilin wurde in der gleichen Weise wie das Tetrazen mit Stickoxyd behandelt. Das nach dem Abdestillieren des Xylols zurückbleibende Öl löste sich fast vollständig in verdünnter Salzsäure, war also unverändertes Aethylanilin. Durch Ausaethern gewann ich nur Spuren von Aethylphenylnitrosamin.

---

s Dibenzyl-diphenyl-tetrazen und Stickoxyd.

Die Dissoziation des Tetrazens wurde durch $1^1/_2$ stündiges Kochen der 20%igen Xylollösung von 3 g Tetrazen (Smp. 143°) mit Hilfe von Stickoxyd nachgewiesen. Es tritt Braunfärbung ein.

Die Reinigung des Nitrosamins geschah durch Destillation mit Wasserdampf. Das Destillat wurde ziemlich stark angesäuert und ausgeaethert. Der Aether enthält das Nitrosamin, Benzaldehyd und geringe Mengen Benzylanilin. Letztere wurden durch mehrmaliges Ausschütteln mit ziemlich starker Salzsäure, und der Benzaldehyd durch Ausschütteln mit Bisulfitlösung entfernt. Nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat und Abdestillieren des Aethers hinterblieben 0,6 g (19%) reines Benzylphenylnitrosamin. Das Nitrosamin wurde zum Hydrazin reduziert, und das Hydrazin zum Tetrazen oxydiert. Das so erhaltene, durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebrachte, Tetrazen gab mit konzentrierter Schwefelsäure die oben erwähnte Blau-Grün-, dann Rotfärbung unter gleichzeitiger Gasentwicklung.

---

s Dimethyl-diphenyl-tetrazen.

Für die **Darstellung** des as Methylphenylhydrazins und aller anderen durch Reduktion entstehenden Hydrazine gilt das beim as Diaethylhydrazin gesagte. Je niedriger die Temperatur bei der Reduktion gehalten wird, desto besser

sind die Ausbeuten. Es ist empfehlenswert, den Zinkstaub mit Aether auszuschütteln, weil die Base vom Zinkstaub sehr stark adsorbiert wird. Man vermeide die Anwendung von heißer Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, welche die Ausbeute verschlechtern, da sie einen Teil des Hydrazins zum Methylanilin reduzieren.

Zur **Oxydation** des Hydrazins eignet sich statt des von Fischer[1]) vorgeschriebenen Quecksilberoxyds sehr gut eine Suspension von sehr fein gepulvertem Kaliumpermanganat in Azeton. Bei Verwendung von Quecksilberoxyd ist die Stickstoffentwicklung, welche nach Möglichkeit vermieden werden soll, ungleich größer als bei Verwendung von $KMnO_4$; außerdem läßt sich der Braunstein, welcher nach der Zersetzung des Permanganats zurückbleibt, bedeutend leichter auswaschen als das Quecksilberoxydul. Die Ausführung der Oxydation ist beim s Diaethyldiphenyl-Tetrazen näher beschrieben.

---

s Diaethyl-Diphenyl-Tetrazen.

Die **Oxydation** des as Aethyl-Phenyl-Hydrazins zum Tetrazen wird mit Quecksilberoxyd oder Permanganat ausgeführt. Die Verwendung von $KMnO_4$ hat die oben besprochenen Vorzüge.

240 g rohes Aethylanilin wurden in Nitrosamin verwandelt und dieses durch Zink und Eisessig in as Aethylphenylhydrazin übergeführt. Ausbeute an rohem Hydrazin 72 g. Eine Reinigung über das salzsaure Salz ist für die nun folgende Oxydation nicht nötig. Ich oxydierte direkt unter guter Kühlung mit einer Suspension von fein gepulvertem $KMnO_4$ in Aceton, saugte die erhaltene rotbraune Lösung vom Braunstein ab, und wusch letzteren zweimal mit heißem Aceton aus. Um dem Braunstein die letzten Spuren Tetrazen zu entziehen, wurde er mit heißem Aceton aus-

[1]) Annal. 190, 167.

gekocht und wieder durch Absaugen von diesem getrennt. Das vom Aceton befreite Tetrazen wurde zur Entfernung von etwas $KMnO_4$ in Aether gelöst. Beim Verdunsten desselben hinterblieben 57 g reines, schwach gelbes Diaethyldiphenyltetrazen.

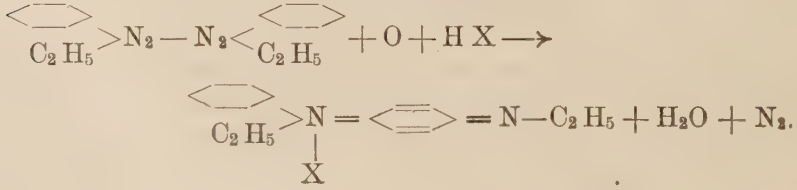
Die **Farbenerscheinungen** beim Zusatz von Säuren entsprechen denen der Methylverbindung; jedoch wird die Aethylverbindung im allgemeinen bedeutend schneller zersetzt. Eisessig ruft bei gewöhnlicher Temperatur sofort lebhafte Stickstoffentwicklung hervor. Gleichzeitig tritt Violettfärbung auf, welche immer dunkler wird, in hellblau, in dunkelblau und in grün übergeht. Allmählich geht die Farbe zurück; in fünf bis zehn Minuten ist die Lösung nur noch braungelb.

Die **Methylverbindung** wird durch Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einigen Minuten schwach violett gefärbt. Die Färbung vertieft sich allmählich.

Die **Grünfärbung** rührt von einer violetten Farbbase her, welche durch Sodalösung abgeschieden und ausgeaethert wurde. Vielleicht ist die Base mit derjenigen identisch, deren grünes Salz durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Aethylanilin entsteht.

Die **Blaufärbung** gehört einer roten Farbbase an, welche aus der Eisessiglösung durch Alkali als Öl gewonnen wird. Sie ist sehr unbeständig und wird durch Eisessig und durch wässerige oder aetherische Salzsäure sehr schnell zerstört.

Vermutlich beruhen die Färbungen auf einer Semidinumlagerung des Hydrazins und nachfolgender Oxydation zu einem gefärbten (Wurster'schen) Salz.



Die Farbbasen sind ziemlich stark, denn sie werden auf Zusatz von verdünnten Säuren leicht in Wasser gelöst. Mit Zinnchlorür und Salzsäure werden sie leicht reduziert. Die reduzierten Lösungen gehen durch Oxydationsmittel wie Bromwasser, oder Eisenchloridlösung sofort wieder in die blauen und grünen chinoiden Salze über.

Aetherische Salzsäure zersetzt die Acetonlösung des Tetrazen in einer Kältemischung unter Blau- und Grünfärbung. Schließlich wird die ganze Flüssigkeit rotbraun gefärbt. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion nach der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N_2N_2\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + HCl \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!NH + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!NCl + N_2.$$

Das Chloraethylanilin lagert sich um und bildet infolge der Wanderung des Chlors in den Kern eine Base, deren salzsaures Salz ebenso wie das Salz des Aethylanilins in Wasser löslich ist. Diese Basen werden durch Natronlauge frei gemacht, mit Wasserdampf destilliert, in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Aether wird abdestilliert, und die zurückbleibende gelbe nach Aethylanilin riechende Flüssigkeit destilliert. Bei 202 bis 215° und 722 mm destilliert das Basengemisch über. Nachdem das Aethylanilin durch Ausschütteln mit verdünnter Essigsäure entfernt ist, bleibt die chlorhaltige, rotbraun gefärbte Base zurück.

Brom zersetzt eine Chloroformlösung des Tetrazens bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung und Blau- und Grünfärbung. Durch Ausschütteln mit Wasser wird der grüne Farbstoff entfernt, während der blaue im Chloroform gelöst bleibt.

Die Zersetzung des Tetrazens durch Jodaethyl verläuft entsprechend seiner weniger basischen Natur schwieriger als die der rein aliphatischen Tetrazene. In der Kälte oder bei kurzem Erwärmen ist keine Einwirkung festzustellen. Aber

nach zwei bis dreistündigem Erhitzen von 1 g Tetrazen mit 2 g Jodaethyl auf dem Wasserbade war alles Tetrazen gespalten.

---

s Dibenzyl-diphenyl-tetrazen.

Die Darstellung geschah nach der Methode von Minnunni[1]). Die Reinigung erfolgt am besten durch Umkrystallisieren aus Alkohol, da das stets als Nebenprodukt entstehende Benzal-Benzylphenylhydrazon nach der Methode von Mc. Pherson[2]) schlecht entfernt wird.

Das Tetrazen gibt mit Säuren **Farbreaktionen;** aber diese sind erheblich schwächer als bei den Methyl- und Aethyl-Tetrazenen, und deshalb bisher noch nicht beachtet worden.

Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure erfolgt Gasentwicklung, und sehr rasch auf einanderfolgend Blau-, Grün-, dann Rotbraunfärbung. Die rotbraune, in Wasser unlösliche Färbung bleibt bestehen. Eisessig wirkt in der Kälte nicht ein. Warmer Eisessig, heisse verdünnte Salzsäure, oder kalte konzentrierte Salzsäure rufen die Färbungen in derselben Reihenfolge hervor.

Die Abspaltung des Azostickstoffs aus dem Tetrazen führt nicht in der gewünschten Weise zum Dibenzyldiphenylhydrazin, weil das Hydrazin bei den zur Destillation nötigen Temperaturen zerfällt.

Um die im theoretischen Teil erörterte Ansicht von Franzen und Zimmermann, daß man durch Erhitzen der Xylollösung des Tetrazens das Hydrazin erhalte, zu widerlegen, wurden 20 g reines Dibenzyldiphenyltetrazen in 100 g Xylol gelöst und eine Stunde lang im Sieden erhalten, das Xylol im Vacuum entfernt und der Rückstand unter

---

[1]) G. 22, II 219.

[2]) Amer. Journ. 22, 377

sehr geringem Druck abdestilliert. Die Hauptfraktion von 138—148° bei $1^1/_2$—2 mm, welche annähernd der von F. und Z. für Hydrazin gehaltenen Fraktion von 181° bei 19 mm entspricht, besteht in Wirklichkeit aus einem Gemisch von Benzylanilin und Benzalanilin, wie sich aus Nachstehendem ergibt:

Die Zersetzung, welche das Öl mit Säuren erleidet, verläuft natürlich genau so wie die Zersetzung des ditertiären Hydrazins verlaufen müßte, nämlich in schwerlösliches, salzsaures Benzylanilin, salzsaures Anilin und Benzaldehyd. Letzterer wurde durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und in Benzalazin übergeführt. Aber zwei Molekulargewichtsbestimmungen, welche ich von der Fraktion ausführte, ergeben übereinstimmend die Molekulargröße 188, während das symmetrische Hydrazin das Molekulargewicht 364 verlangt.

Molekulargewicht der Fraktion 138—148° bei $1^1/_2$—2 mm, in gefrierendem Benzol K = 50

0.2133 g Sbst.: gaben in 19.3 g Benzol = 0.295
0.1805 g „ 14.6 g „ = 0.329

$C_{13}H_{13}N$:	M	Ber.:	183
$C_{13}H_{11}N$:		Ber.:	181
		Gef.:	188
		Gef.:	188

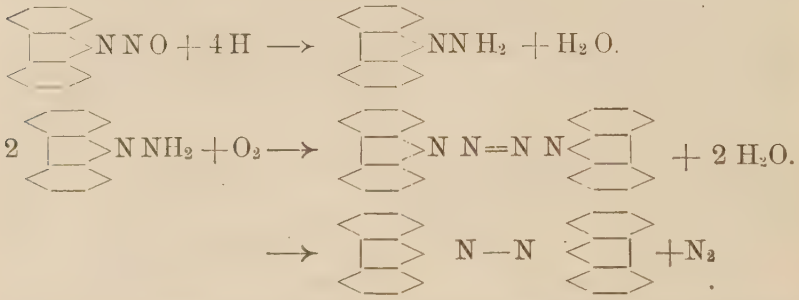
Außer dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen stützt sich mein Beweis auf einen anderen Befund. Das Öl erstarrt nämlich bei niedriger Temperatur teilweise zu Krystallen, welche, auf Ton gebracht, und mit sehr wenig Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt des Benzylanilins besitzen. Mit aetherischer Salzsäure entsteht das schwer lösliche salzsaure Salz. Smp. 200° (nach Bernthsen und Trompetter[1]) 197°.

Das s Dibenzyldiphenylhydrazin bleibt also bis jetzt noch unbekannt.

[1]) Ber. 11, 1760.

o Dibiphenylen-tetrazen.

Nach den Versuchen von Wieland und Gambarjan[1]) scheint es kaum möglich zu sein, durch direkte Oxydation des Carbazols zum NN-Dicarbazol (o Dibiphenylenhydrazin) zu kommen, weil das Carbazol der Einwirkung von Oxydationsmitteln zu großen Widerstand bietet. Um nun die Darstellung des Hydrazins durch Abspaltung des Azostickstoffs aus dem Tetrazen zu versuchen, war es nötig, das bisher unbekannte o Biphenylenhydrazin darzustellen, um durch Oxydation zum ebenfalls unbekannten Tetrazen zu kommen.



Die Darstellung des asymmetrischen Hydrazins und des Tetrazens gelang mir, aber die Abspaltung des Azostickstoffs aus dem Tetrazen erfordert Temperaturen, bei welchen das Hydrazin kaum noch beständig sein wird.

N Nitrosocarbazol.

Die Darstellung des schon lange bekannten Nitrosocarbazol (o Biphenylennitrosamin) erfolgt am besten nach folgender Methode:

Man löst 1 Molekül Carbazol (17 g) in 250—300 ccm siedendem Eisessig und gibt unter Kühlung und stetem Umschütteln eine gesättigte wässerige Lösung von etwa $1^1/_2$ Molekül Natriumnitrit (10 g) langsam hinzu. Nachdem

[1]) Ber. 39, 1506 (1906).

alles Nitrit verbraucht ist, versetzt man unter gutem Umschütteln allmählich mit dem halben Volumen Wasser. Dabei erstarrt das Nitrosamin zum Krystallbrei, welcher auf der Nutsche abgesaugt und zur Entfernung des Eisessigs mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen wird. Unverändertes Carbazol findet sich nicht vor. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

110 g Nitrosamin aus 100 g Carbazol.

N-Amido-Carbazol.

Die Reduktion des N Nitrosocarbazols zum N Amidocarbazol gelingt am besten in aetherischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig. Die Höhe der Ausbeute ist hier genau so wie bei jeder anderen, durch Reduktion bewirkten Hydrazin-Darstellung sehr stark von guter Kühlung abhängig. Die Reduktionen werden am besten in einer starken Kältemischung unter ständigem Umschütteln oder Rühren vorgenommen, so daß die Temperatur der zu reduzierenden Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Operation eine Temperatur von 5 bis 10° + nicht übersteigt.

26 g N Nitrosocarbazol in 300 ccm Aether gelöst und mit 60 ccm Eisessig versetzt, werden in einem geräumigen Erlenmeyer in einer guten Kältemischung unter ständigem Umschütteln allmählich mit 80 g Zinkstaub reduziert. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe der Aetherlösung beim Verdunsten nicht mehr die gelben Nitrosaminkrystalle, sondern nur Carbazolblättchen und farblose N Amidocarbazolnadeln hinterläßt. Die aetherische Lösung wird abgegossen, der Zinkstaub abgesaugt, verschiedentlich mit Aether ausgeschüttelt und gut mit Aether ausgewaschen. Die vereinigten Aetherlösungen werden zur Entfernung von Eisessig und von Acetaten mit Sodalösung, und verschiedentlich mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der mit Chlorcalcium gut getrockneten Lösung fällt aetherische Salzsäure salzsaures N Amidocarbazol in Flocken, während das Carbazol im Aether gelöst bleibt.

Das salzsaure Salz wird durch Wasser in Salzsäure und N Amidocarbazol zerlegt. Letzteres wird, nachdem die Salzsäure durch Sodalösung entfernt worden, durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es in der Kälte schwer, in der Hitze einigermaßen löslich ist, in prächtigen, farblosen, zentimeterlangen Nadeln erhalten. Smp. 147° unter Verkohlung

0.1269 g Sbst.: 0.3683 g CO_2, 0.0644 g H_2O
0.1398 g „ : 19,6 ccm N (15°, 716 mm)
$C_{12}H_{10}N_2$: Ber.: C 79.12 H 5.49 N 15.39
Gef.: „ 79.11 „ 5.67 „ 15.65

Ausbeute: 12 g reines Hydrazin aus 26 g N Nitrosocarbazol = 45%.

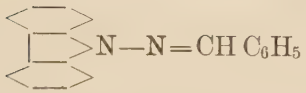
Wenn man nicht stark kühlt und den Aether ins Sieden kommen läßt, so betragen die Ausbeuten nur 25 bis 30%, da ein großer Teil des Nitrosamins unter diesen Umständen direkt zum Carbazol reduziert wird.

Je nachdem man bei mehr oder weniger guter Kühlung arbeitet, entstehen als Nebenprodukte zwei Farbstoffe: bei 10 bis 30° entsteht in ziemlich beträchtlicher Menge ein gelblichgrüner, in Aether unlöslicher Farbstoff, welcher vielleicht mit dem von Zeidler[1]) erwähnten grünen Farbstoff identisch ist, der aus N Nitrosocarbazol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht.

Eine prächtig violett gefärbte, sehr intensive Farbbase entsteht in geringer Menge bei der Reduktion bei niederer Temperatur, während der grüne Körper in diesem Falle nur in sehr geringer Menge auftritt. Der violette Farbstoff läßt sich nur schlecht vom Hydrazin trennen, da er ebenso wie das Hydrazin durch aetherische Salzsäure gefällt wird, und zwar als hellblaues Salz, das durch Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird. Man kann die Farbbase entweder durch Auskochen der alkokolischen Hydrazinlösung mit viel Tierkohle, oder durch kurzes Erwärmen der Zink und Eisessig enthaltenden, aetherischen Hydrazinlösung entfernen.

[1]) Annal. 191, 303.

Benzal-Biphenylenhydrazon.

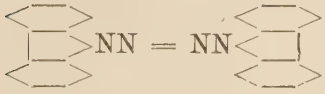


Zur Identifizierung des N Amidocarbazols stellte ich durch Erwärmen der alkoholischen Hydrazinlösung mit Benzaldehyd das Benzalamidocarbazol dar. (Benzalbiphenylen-hydrazon). Seidenglänzende Nadeln vom Smp. 137°, welche im Aussehen etwas dem N Amidocarbazol ähneln.

0.1711 g Sbst: 16.2 ccm N (15°, 720 mm)
$C_{19}H_{14}N_2$: Ber.: N 10.37
Gef.: „ 10.63

---

o Dibiphenylen-Tetrazen.



Die Oxydation des N Amidocarbazol zum Tetrazen gelingt am besten mit Bromwasser oder einer verdünnten wässerigen Lösung von unterchloriger Säure, während mit Eisenchlorid, Chinon, Permanganat usw. vorwiegend Farbstoffe entstehen.

5 g reines N Amidocarbazol werden in der genügenden Menge Aether gelöst, mit 12 ccm 2 n Salzsäure und etwas Wasser versetzt, und in einer Kältemischung unter stetigem Umschütteln allmählich mit $1^1/_4$ Mol. n KOCl Lösung behandelt, bis Jodkalistärkepapier gebläut wird Die Aetherlösung färbt sich violett, wahrscheinlich infolge gleichzeitiger Bildung der oben erwähnten Farbbase. Die wässerige Lösung wird gelb, dann grün, während sich das Tetrazen als grün gefärbtes, in Aether und Wasser unlösliches Pulver abscheidet. Gasentwicklung war in der Kälte nicht zu bemerken. Das Tetrazen wird abgesaugt und durch Waschen mit Aether

und Wasser von unterchloriger Säure und aetherlöslichen Verunreinigungen befreit.

Ausbeute: 3,3 g Tetrazen aus 5 g Hydrazin, entsprechend 67%.

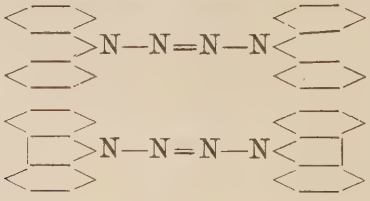
Die Einwirkung von Bromwasser auf das as Hydrazin führt in derselben Weise zum Tetrazen. Das Bromwasser wird unter stetem Umschütteln langsam in die eiskalte Hydrazinlösung eingetropft. Auch hier treten dieselben Färbungen und Nebenprodukte auf, wie bei der Einwirkung von unterchloriger Säure.

Das Tetrazen ist ein grünes Pulver, welches durch Umkrystallisieren aus Xylol in kleinen, gelblich grünen Tafeln von Smp. 216° erhalten wird.

0.1514 g Sbst: 0.4430 g CO_2, 0.0619 g H_2O.
0.2090 g „ : 29,1 cbm N (17°, 709 mm)
$C_{24}H_{16}N_4$ Ber.: C 80.00 H 4.44 N 15.56
Gef.: „ 79.82 „ 4.57 „ 15.29

Es ist in allen Lösungsmitteln nur schwer löslich; deshalb eignen sich weder Chloroform noch Benzol oder Toluol zum Umkrystallisieren. In Toluol- oder Xylollösung erleidet es stets geringe Zersetzung, welche sich durch eine Violettfärbung des betreffenden Lösungsmittels kenntlich macht.

Die gelbgrüne Farbe des Tetrazens rührt sicher nicht von einer mechanischen Beimengung durch Farbstoffe her, denn sie haftet dem Tetrazen auch nach dem Umkrystallisieren an. Da die bekannten aromatischen Tetrazene gelb gefärbt sind, so ergibt sich, daß durch die Bindung der beiden Phenylreste eine starke Farbvertiefung hervorgerufen wird.



Gegen Säuren zeigt das Dicarbazoltetrazen eine enorme Beständigkeit.

Keine konzentrierte Säure: weder Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, noch ein Gemisch aus Eisessig und Salpetersäure, vermag das Tetrazen bei gewöhnlicher Temperatur anzugreifen. Heiße konzentrierte Salzsäure wirkt nicht ein. Nach einstündigem Einleiten von Clorwasserstoff in eine siedende Toluollösung wurde der größte Teil des Tetrazens unzersetzt zurückerhalten. (Smp. 216°). In trockenem siedendem Xylol tritt allmählich vollkommene Spaltung ein. Eisessig und Schwefelsäure zersetzen das Tetrazen in der Wärme unter Dunkelgrünfärbung und Stickstoffentwicklung. Bei längerem Erhitzen wird die Lösung bräunlich.

Man sieht, daß die Empfindlichkeit der Tetrazene gegen Säuren eng mit der Basizität zusammenhängt.

Brom in Chloroformlösung greift in der Kälte absolut nicht an. Beim Erwärmen tritt plötzlich lebhafte Stickstoffentwicklung und Blaugrünfärbung auf.

Quantitative Zersetzung des Tetrazens in siedendem Xylol nach Zusatz von Kupferbronze:

0.1587 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 717 mm)
Ber.: N 7.78
Gef.: N 8.21

Als Spaltstücke treten bei dieser Zersetzung das Carbazol (Smp. 239°) und ein blaues Pulver auf, welches nach dem Abfiltrieren der Kupferbronze und dem Abdestillieren des Xylols zurückblieb. Es wurde zur Entfernung des Carbazols mit Alkohol ausgekocht, und mit heißem Alkohol gut ausgewaschen. In Chloroform ist es leicht löslich und wird auf Zusatz von Brom grün. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine grüne Farbe, welche beim allmählichen Verdünnen mit Wasser in schmutzig grünen Flocken ausfällt. Seinen Eigenschaften nach ist es nicht das erwartete Di-Biphenylen-

hydrazin, sondern jedenfalls das Produkt von dessen Zersetzung in Carbazol und den Rest N minus H.

Diaethylchloramin und Kupfer.

Diaethylchloramin wirkt auf Kupferbronze, wenn nicht für gute Kühlung gesorgt wird, sehr heftig ein.

5 g Diaethylchloramin, nach der Vorschrift von Berg[1]) bereitet, in Aether aufgenommen, zur Entfernung von Säure mit Sodalösung geschüttelt und mit Chlorcalcium scharf getrocknet, wurden mit einem Überschuß von Kupferbronze (5 g) versetzt. Die aetherische Lösung färbt sich gelb, dann grün, und erwärmt sich ganz allmählich. Nach einiger Zeit nimmt die Temperatur gewöhnlich plötzlich zu, so daß der Aether ins Sieden gerät. Aus dieser Lösung scheiden sich kleine violette Krystalle ab (Smp. 148°), welche sich durch die Analyse als Kupferchloriddoppelsalz des Diaethylamins zu erkennen gaben.

0.0723 g Sbst.: 0.0904 g CO_2, 0.0517 g H_2O
0.1483 g „ 13.6 ccm N (18°, 718 mm)
0.1901 g „ 0.0419 g Cu

$C_8H_{22}N_2CuCl_2$: Ber.: C 34.29, H. 7.86 N 10.00 Cu 22.50
Gef.: C 34.11, H. 8.00 N 10.17 Cu 22.05

Das Salz zerfällt mit Wasser sofort in seine Bestandteile.

Die aetherische Lösung enthält polymeres Aethylidenaethylamin. Außerdem scheidet sich eine höher polymerisierte Form des letzteren als gelbbraunes, eigentümlich riechendes, in Aether unlösliches dickes Öl ab. Die Einwirkung des Kupfers verläuft in derselben Weise, wenn absolut trockenes

[1]) Annal. de Chim. 3, 319.

Benzol zur Verwendung kommt. Dieses hat den Vorteil, daß das Chloramin weniger leicht der Umsetzung zum salzsauren Diaethylamin anheimfällt. Jedoch ist diese Zersetzung auch in Benzollösung nicht ganz zu vermeiden.

Dieselbe Reaktion wurde in der Kälte durchgeführt, und statt des Kupfers Silberpulver verwendet, um die Bildung eines Doppelsalzes unmöglich zu machen; aber es war unmöglich, eine Base zu erhalten, welche die Eigenschaften eines Tetraaethylhydrazins zeigte. Die einzigen nachweisbaren Produkte blieben Diaethylamin und die Schiff'sche Base.

Dibenzyl-Chloramin und Kupfer.

Dibenzylchloramin wurde nach der Vorschrift von Berg[1]) durch Einwirkung von Kaliumhypochlorit auf eine eiskalte Lösung von salzsaurem Dibenzylamin in Form gut ausgebildeter Krystalle gewonnen. Diese wurden durch Waschen mit Sodalösung von Säure befreit und sehr scharf mit Chlorcalcium in Benzol getrocknet.

Eine Lösung von 4,5 g reinem Dibenzylchloramin in 30 ccm sehr gut getrocknetem Benzol wurde in einer gut schließenden Glasstöpselflasche mit der molekularen Menge Kupferbronze 1,2 g versetzt, zwei Stunden lang in Eiswasser gestellt und häufig umgeschüttelt. Die Benzollösung färbte sich dunkelgrün; und der größte Teil des Kupfers verschwand. Die Reaktion wurde durch längeres Schütteln auf der Schüttelmaschine vervollständigt. Nach einiger Zeit schieden sich verfilzte farblose Nädelchen aus, welche die ganze Flüssigkeit zu erfüllen begannen. Die Krystalle wurden abgesaugt und sehr gründlich mit trockenem Benzol gewaschen, wobei der Zutritt von Feuchtigkeit möglichst dadurch vermieden wurde, daß die Krystalle stets mit Benzol überschichtet blieben. Nach dem Trocknen im Vacuum-

[1]) Compt. rend. 116, 327.

exsikator hinterblieben 2,2 g, welche unter dem Mikroskop ein einheitliches Krystallgemenge darstellten, das noch geringe Mengen unveränderter Kupferbronze enthielt.

In den Krystallen liegt entweder ein Kupferchlorür-doppelsalz des Tetrabenzylhydrazins oder des Dibenzylstickstoffs vor: $(C_6H_5CH_2)_2$ N Cu Cl oder $(C_6H_5CH_2)_2$ NN $(C_6H_5CH_2)_2$ 2Cu Cl.

Die Anwesenheit von Kupferchlorür ergibt sich aus der gelben Abscheidung von Kupferhydroxydul beim Zusatz von Natronlauge. Gleichzeitig entsteht ein braunes Öl, welches entweder das gesuchte Hydrazin oder seine Veränderungsprodukte bez. die des Dibenzylstickstoffs: **Dibenzylamin** und **Benzalbenzylamin** enthält. Ein salzsaures Salz des Tetrabenzylhydrazins ist nicht zu fassen, denn das braue Öl gibt mit verdünnter Salzsäure sofort einen schwer löslichen Niederschlag von salzsaurem Dibenzylamin (Smp 254°), und in der Wärme tritt Benzaldehydgeruch auf. Beim Zusatz von Alkali entsteht Monobenzylamin, kenntlich am Geruch, und an der Braunfärbung von Kurkuma.

Um die Mengenverhältnisse, in welchen Benzaldehyd, Benzylamin und Dibenzylamin aus dem Doppelsalz entstanden waren, annähernd festzustellen, wurde eine abgewogene Menge Substanz mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Der im Destillat befindliche Benzaldehyd wurde in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen, durch Schütteln quantitativ als Benzalazin ausgeschieden, ausgeaethert und in kleinen Schälchen gewogen.

Die Hauptmenge des Dibenzylamins wurde aus der mit einem Überschuß von CH_3COONa versetzten Lösung durch Ausaethern gewonnen. Die aetherische Lösung wurde getrocknet und im Glasschälchen von Aether hefreit.

Die Hauptmenge des Benzylamins gewann ich aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung durch Ausaethern.

Analysen der mit Cu Bronze gemischten Substanz:

0.6447 g Sbst.: 0.0490 g Benzalazin
0.1194 g Dibenzylamin
0.0657 g Benzylamin.

$C_{28}H_{28}N_2$: Ber.: Benzalazin 25.49; Dibenzylamin 48.28
Gef.: „ 20.93; „ 51.00
Ber.: Benzylamin 26.22
Gef.: „ 28.06

N-Chlorpiperidin und Kupfer.

4 g ganz trocknes, nach der Vorschrift von Lellmann und Schwaderer[1]) bereitetes N-Chlorpiperidin wurden in 30 ccm trockenem Aether gelöst, mit 3 g Kupferbronze versetzt, und längere Zeit in Eiskühlung unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Die Reaktion verläuft nicht einheitlich, da das Chlorpiperidin sehr wenig haltbar ist und sich ziemlich leicht in salzsaures Piperidin verwandelt, welches die Aetherlösung mit seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Das Kupfer wurde, auch nachdem ich nicht mehr mit Eis kühlte, nur sehr langsam angegriffen. Es bildete sich eine farblose Lösung, welche unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit sehr schnell dunkelgrün gefärbt wurde. Die grüne Farbe ging bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit wieder bis zur Farblosigkeit zurück. Diese Farbenveränderung beruht wahrscheinlich auf einer Zerlegung des ursprünglich gebildeten Doppelsalzes. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde das blaugrüne Öl der Destillation unterworfen. Zwischen 80 und 104° destillierte die gesamte Menge bis auf einen geringen braunen Rückstand. Das Destillat zeigte den Geruch des Piperidins (Sdp. 105°). Das symmetrische Hydrazin, dessen Siedepunkt bedeutend höher liegen müßte, ist nicht nachweisbar.

---

[1]) Ber. 21, 1922.

Dibenzylchloramin und Dibenzylamin-Magnesiumjodid.

Das Dibenzylamin-Magnesiumjodid wurde aus 2 g Dibenzylamin, 1,5 g Jodmethyl und 0,25 g Magnesium dargestellt. Ich erhiehlt den Aether längere Zeit im Sieden, um sicher zu sein, daß die Reaktion vollständig verlief, und kein unzersetztes Jodmethyl mehr vorhanden war. In die so erhaltene, gut gekühlte Flüssigkeit ließ ich langsam eine absolut-aetherische Lösung von 2,2 g trocknem Dibenzylchloramin einfließen. Jeder einfallende Tropfen rief eine gelbliche Trübung hervor, welche sich beim Schütteln sofort in gelbe trübe Fäden zerteilte. Mit Hilfe eines vorgelegten Azotometers wies ich nach, daß eine Gasentwicklung nicht stattfand. Allmählich färbte sich die Lösung gelb, rot, rotbraun; und an den Wandungen des Gefäßes schieden sich kleine Krystalle ab, wahrscheinlich ein Doppelsalz des Magnesiumhalogenids. Die Reaktion wurde durch 12stündiges Stehenlassen vervollständigt; nach dieser Zeit war der Chloramingeruch verschwunden. Beim Zersetzen mit Wasser tritt fast gar keine Wärmeentwicklung auf: Es entsteht deutlicher Benzaldehyd-Geruch, wahrscheinlich von einer Zersetzung des gesuchten Dibenzylstickstoffs herrührend. Beim Ansäuern wird dieser Geruch erheblich verstärkt, und gleichzeitig wird Jod ausgeschieden. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde, nach dem Ausschütteln mit Wasser, getrocknet und mit aetherischer Salzsäure gefüllt. Das so erhaltene Salz stellt nach gründlichem Waschen mit Aether Dibenzylamin-chlorhydrat dar, und nicht das gesuchte salzsaure Salz des Tetrabenzylhydrazins.

Im Filtrat findet sich Benzalbenzylamin, welches durch verdünnte Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin übergeführt wurde. Benzaldehyd erkannte ich am Geruch und an der Benzalazinbildung; Monobenzylamin in der alkalisch gemachten Lösung durch die Braunfärbung von Kurkumapapier und an seinem typischen Geruch.

Hiermit sind alle Spaltstücke des Tetrabenzylhydrazins nachgewiesen. Das Hydrazin selbst entsteht auch auf diesem Wege nicht.

ÜBER OXY-HYDRAZINE.

Diaethyl-Nitrosamin und Jod-Aethyl-Magnesium.

Zur aetherischen Lösung von 7 g Magnesium in 47 g Jodaethyl läßt man langsam die aetherische Lösung von 10,2 g Diaethylnitrosamin tropfen. Jeder einfallende Tropfen bildet eine gelbe Zone, die sich alsbald wieder unter Gasentwicklung entfärbt. Das Gas wurde aufgefangen und als Aethan erkannt. Nach und nach sammelt sich das Reaktionsprodukt als schweres grünliches Öl am Boden; man gießt die überstehende Lösung ab und wäscht das Öl mehrere Male mit trockenem Aether nach. Nach Zersetzung mit Eis und Zusatz der eben nötigen Menge verdünnter Essigsäure wird 6—8 mal mit Aether ausgeschüttelt.

Außer dem Diaethylhydrazon des Acetaldehyds erhält man hierbei stets ansehnliche Mengen Nitrosamin zurück, das zum Teil eine labile Additionsverbindung mit Jodaethylmagnesium einzugehen scheint, ähnlich wie Nitrosobenzol. Die Abtrennung gelingt am besten dadurch, daß man die Aetherlösung möglichst rasch mit verdünnter eiskalter Salzsäure durchschüttelt und aus der wässerigen Lösung die Base wieder durch Alkali in Freiheit setzt. Bei der Destillation geht die Hauptmenge zwischen 128° und 144° über. Die wasserklare, angenehm kampherartig riechende Flüssigkeit besteht, wie die Reaktionen zeigten, zum weitaus größten Teil aus dem Acetaldehyd Diaethyl-Hydrazon.

Es wird durch Mineralsäuren leicht gespalten in Diaethylhydrazin und Acetaldehyd; beide Spaltstücke wurden scharf und sicher nachgewiesen (die Base durch Oxydation

zum Tetraaethyl-Tetrazen und durch ihre Reduktionskraft; der Aldehyd wurde überdestilliert und durch ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sches Reagens sowie durch Überführung in Crotonaldehyd bestimmt). Trotz wiederholter Destillation bekam ich indessen kein völlig reines Präparat. Von zwei Darstellungen wurden die Fraktionen 132—134° und 133—136° analysiert.

0.2415 g Sbst: 51.8 ccm N (17°, 709 mm)
0.1614 g „ : 34.8 ccm N (15°, 701 mm)
$C_6H_{14}N_2$ Ber.: N 24.58
Gef.: „ 23.55, 23.57

Die stickstoffärmere Base, die demnach stets beigemengt ist, ist wahrscheinlich aus einer weiteren Addition von Jodaethyl-Magnesium an die Doppelbindung des Hydrazons hervorgegangen, wie das Busch[1]) an mehreren Beispielen gezeigt hat; man wird es daher wohl mit Diaethyl-ß buthylhydrazin zu tun haben.

Um aber doch das Hydrazon einwandsfrei zu agnoszieren, habe ich die noch nicht beschriebene Base aus den Komponenten in wässeriger Lösung unter Kühlung dargestellt und dabei völlige Übereinstimmung gefunden. Das reine Acetaldehyd-diaethylhydrazon siedet bei 123—126° und gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1700 g Sbst.: 0.3922 g CO_2, 0.1884 g H_2O
0.0836 g „ 18.6 ccm N (17° 723 mm).
$C_6H_{14}N_2$ Ber.: C 63.16 H 12.28 N 24.58
Gef.: „ 62.92 „ 12.40 „ 24.91

Das Hydrazon hat ziemlich stark basischen Charakter: gibt mit Chlorwasserstoff dicke Nebel, wird aber durch wässerige Säuren leicht zersetzt. In Wasser ist es mäßig leicht löslich und kann durch Ausaethern bequem daraus isoliert werden.

---

[1]) Ber. 37,269 (1904); 38,1767 (1905).

Bei der Reaktion von Diaethyl- und Dimetylnitrosamin mit Jodmethylmagnesium habe ich die entstandenen Basen nicht isoliert, sondern durch den Nachweis von Methanentwicklung nur festgestellt, daß der Prozeß wie in dem ausführlicher untersuchten Fall verläuft.

Diphenyl-Nitrosamin und Jod-Aethylmagnesium.

Die Reaktion zwischen 10 g Nitrosamin und der aus 32 g Jodaethyl und 4,8 g Magnesium erhaltenen Komplexverbindung verläuft wie oben unter Aethanentwicklung. Das rote Öl wird mit Eis zersetzt und das Magnesiumhydroxyd in Essigsäure gelöst; dann wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Sodalösung durchgeschüttelt und ihr Inhalt im Vacuum destilliert.

Die Hauptmenge geht bei 177—179° (11 mm Druck) über und erstarrt beim Animpfen mit einem Krystall von Acetaldehyd-Diphenylhydrazon.

Das Rohprodukt aus Gasolin umkrystallisiert, wird rein in mächtigen, farblosen Tafeln von Smp. 61° erhalten. Die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat[1]) hatte den gleichen Schmelzpunkt, und auch alle Eigenschaften stimmten überein.

0.1117 g Sbst.: 13.5 ccm N (14° 721 mm)
$C_{14}H_{14}N_2$ Ber.: N 13.34
Gef.: „ 13.64

Diaethylnitrosamin und Brombenzol-Magnesium.

20,4 g Diaethylnitrosamin wurden in der üblichen Weise mit der Magnesiumverbindung aus 90 g Brombenzol in Reaktion gebracht. Es tritt keine Gasentwicklung ein. Nach dem Zutropfen wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade

[1]) Ber. 25, 2063 (1892).

erwärmt. Das rotbraune Öl erstarrte bei längerem Stehen teilweise zu farblosen Krystallen. Nachdem mit Eiswasser zersetzt und durch Essigsäure alles in Lösung gebracht war, nahm ich in Aether auf, entsäuerte mit Sodalösung und fällte nach scharfem Trocknen aus der Aetherlösung alles Basische mit aetherischer Salzsäure. Von den braunroten, öligen Chlorhydraten goß ich nach einigem Stehen den klaren Aether ab, wusch mehrere Male mit absolutem Aether nach, zersetzte die Chlorhydrate durch verdünnte Natronlauge und nahm gleichzeitig die Basen zum zweiten Male in frischem Aether auf. Nach dem Trocknen fraktionierte ich im Vacuum, wobei die große Distanz der Siedepunkte einer Trennung der beiden Hauptbestandteile sehr zu statten kam.

α Diaethyl-*β* Phenylhydrazin $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!N\!-\!N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$

siedet bei 107—110 und 12 mm Druck[1]); bei der zweiten Destillation ging die zur Analyse gebrachte Base bei 110—112° (14 mm Druck) als hellgelbes, dickes Öl über.

Aethyl-Phenaethyl-phenylhydrazin

$$C_6H_5\!-\!CH(CH_3)\!-\!N(C_2H_5)\!-\!N(C_6H_5)\!-\!H$$

siedet bei 175—177° (11 mm)

Analyse der ersten Base:

0.2081 g Sbst.: 0.5563 g CO_2, 0.1858 g H_2O

0.1606 g „ 24.2 ccm N (19°, 724 mm)

$C_{10}H_{16}N_2$: Ber.: C 73.18 H 9.76 N 17.07

Gef.: „ 72,90 „ 9.99 „ 16.78

Die Basizität ist etwa die des Phenylhydrazins. Der Geruch erinnert lebhaft an Geranium. Mit Nitrit entsteht in der salzsauren Lösung die ölige Fällung der gelben Nitrosoverbindung. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen (in Alkohol), Fehling'sche Lösung beim Kochen reduziert.

[1]) Das ß Diaethylphenylhydrazin, von Bamberger und Tichwinsky (Ber.: 35, 4179) aus Zinkaethyl und Diazobenzolchlorid dargestellt zeigt ganz ähnliche Eigenschaften, Sdp. 111—115° bei 12 mm.

Aus der aetherischen Lösung fällt mit aetherischer Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat, mit Pikrinsäure das gelbe Pikrat von Smp. 131°.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in kochendem Eisessig entstehen Anilin und Diaethylamin. Die Basen wurden aus der alkalisch gemachten Reduktionslösung mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat in der Weise getrennt, daß mit verdünnter Salzsäure vorsichtig neutralisiert wurde, bis die Reaktion auf Kurkuma eben verschwand, und dann das Anilin ausgeaethert wurde. (Nachweis durch Diazoreaktion, mit Chlorkalk und als Acetanilid vom Smp. 112°).

Das Diaethylamin wurde in der konzentrierten Lösung seines salzsauren Salzes durch Destillation mit Nitrit in sein Nitrosamin verwandelt, das übergehende gelbe Öl wurde mit Zinkstaub und Essigsäure in das charakteristische as Hydrazin und dieses schließlich noch durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in das durch seine Stickstoffspaltung charakterisierte Tetraaethyltetrazen übergeführt.

Die höher siedende Base, die schon oben erwähnt ist geht bei einer zweiten Destillation konstant bei 177° (10 mm) über. Sie bildet ein grünlich gelbes schwer fließendes Öl von ebenfalls an Geranium erinnernden Geruch. Ihre Basizität ist geringer als die des α Diaethyl β phenylhydrazins. Sie ist, im Gegensatz zu ihm, in verdünnter Säure wenig löslich; am besten geht sie mit 15%iger Salzsäure in Lösung, während durch konzentrierte Säure das ölige Salz wieder ausgeschieden wird. Beim Stehen an der Luft färbt sich diese Base, wie die erst beschriebene, von oben her allmählich braungrün.

0.1318 g Sbst.: 0. 3848 g CO_2, 0.0989 g H_2O.

0.1359 g „ 14.3 ccm N (17°, 717 mm)

$C_{16}H_{20}N_2$ Ber.: C 80,00 H 8.33 N 11.67

Gef..: „ 80.23 „ 8.47 N 11.67

Die Salze der Base sind durchweg als Öle erhalten worden; auch Acylierungsversuche gaben keine zur Charakterisierung geeigneten Produkte. Mit Nitrit fällt aus der

salzsauren Lösung eine ölige Nitroverbindung, die sich beim Stehen unter innerer Spaltung zersetzt; dabei wurde Diazobenzolchlorid scharf nachgewiesen.

Die Konstitution der Base als Aethyl-phenaethyl-phenylhydrazin $CH_3\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}}H>N-N<\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$ geht scharf aus dem Resultat der Reduktion hervor. 6 g der Base wurden mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe auf Wasserzusatz klar blieb. Dann wurden durch Natronlauge die entstandenen Basen, Anilin- und Aethyl-phenaethylamin abgeschieden, in Aether aufgenommen und durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure voneinander getrennt. Die Salzsäure wird in kleinen Portionen angewandt und zwar so lange, bis eben saure Reaktion eintritt. Die vorhergehenden neutralen Portionen enthalten die starke sekundäre Base, während das Anilin im Aether blieb und wie oben nachgewiesen wurde.

Das Aethyl-phenaethyl-amin, aus der Lösung des Chlorhydrats ausgeschieden und wie üblich behandelt, ging bei 94 mm Druck bei 125–127° über, war aber, wie die Analysen zeigen, noch nicht ganz rein.

0.1838 g Sbst.: 0.5385 g CO_2 0.1651 g H_2O
0.1607 g „ 14.8 ccm N (17°, 727 mm)
$C_{10}H_{15}N$ Ber.: C 80.54 H 10.07 N 9.40
Gef.: „ 79.86 „ 10.04 „ 10.37

Nach dem positiven Ausfall der Isonitrilreaktion enthielt das Präparat geringe Mengen einer primären Base. Dagegen wurde das reine Chlorhydrat aus einer bei 197° (715 mm) übergehenden Probe der wiederholt destillierten Base erhalten. Es fällt auf Zusatz von aetherischer Salzsäure zur Aetherlösung der Base alsbald in feinen Nadeln, die sich leicht aus Alkohol-Aether umkrystallisieren lassen. Smp. 196—197°. Das Salz ist spielend löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol, nicht hygroskopisch.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Nitrit wird das gelbe ölige Nitrosamin von cedernholzartigem Geruch abgeschieden, das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die reine Base zurückgibt.

Chlorhydrat: 0.2235 g Sbst.: 0.1750 g AgCl

$C_{10}H_{15}N$, HCl Ber.: Cl 19.09

Gef.: „ 19.35

Um die Konstitution der Base ganz sicher zu stellen, habe ich sie durch Aethylierung von *a* Phenaethylamin $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$ synthetisch dargestellt, indem ich diese Base mit der nötigen Menge Diaethylsulfat langsam versetzte und den dicken Sirup des entstandenen Aethyl-schwefelsauren Salzes noch kurz auf dem Wasserbade erwärmte. Die durch Natronlauge isolierte sekundäre Base wurde, wie oben, über das Nitrosamin gereinigt und zeigte alle Eigenschaften der von mir durch Reduktion erhaltenen, den gleichen stark basischen etwas modrigen Geruch und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Das Chlorhydrat schmolz ebenfalls bei 196—197°, wie auch eine Mischprobe mit meinem Präparat.

0.1428 g Sbst.: 0.3405 g CO_2 0.1138 g H_2O

0.1294 g „ 9.1 ccm N (17° 716 mm)

$C_{10}H_{15}N$, HCl Ber.: C 64.74 H 8.63 N 7.55

Gef.: „ 65.03 „ 8.92 „ 7.80

Damit ist die Konstitution des höher siedenden Hydrazins und weiterhin auch seine merkwürdige Bildung aus Diaethylnitrosamin und Brombenzolmagnesium aufgeklärt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern: Herrn Professor Dr. H. Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

INHALTSÜBERSICHT

I. EINLEITUNG . . . . . Seite 5

II. THEORETISCHER TEIL . . . . . „ 15

Versuche zur Darstellung ditertiärer Hydrazine . . . . „ 16

durch Spaltung der Tetrazene in der Hitze . . . . . „ 17

durch Spaltung der Tetrazene mit Jodalkyl . . . . . „ 23

durch Umsetzung von Dialkylchloramin mit Metallen . . „ 26

durch Einwirkung von Dialkylchloramin auf Dialkylaminjodmagnesium . . . . . „ 28

Versuche zur Darstellung dreifach substituierter Oxyhydrazine „ 29

III. EXPERIMENTELLER TEIL . . . . . „ 33

Spaltung von Tetraaethyltetrazen . . . . . „ 33

Spaltung von Tetrabenzyltetrazen . . . . . „ 39

Spaltung von Dipiperyltetrazen . . . . . „ 42

Darstellung von s Dimethyldiphenylhydrazin . . . . . „ 43

Darstellung von s Diaethyldiphenylhydrazin . . . . . „ 45

Hydrazobenzol und Stickoxyd . . . . . „ 46

Dimethyldiphenyltetrazen und Stickoxyd . . . . . „ 46

Diaethyldiphenyltetrazen und Stickoxyd . . . . . „ 47

Dibenzyldiphenyltetrazen und Stickoxyd . . . . . „ 48

Dimethyldiphenyltetrazen . . . . . „ 48

Diaethyldiphenyltetrazen . . . . . „ 49

Diphenyldibenzyltetrazen . . . . . „ 52

o Dibiphenylentetrazen . . . . . „ 54

N Nitrosocarbazol . . . . . „ 54

N Amidocarbazol . . . . . „ 55

Dibiphenylentetrazen . . . . . „ 57

Diaethylchloramin und Metalle . . . . . „ 60

Dibenzylchloramin und Metalle . . . . . „ 61

N Chlorpiperidin und Metalle . . . . . „ 63

Dibenzylchloramin und Dibenzylaminmagnesiumjodid . . „ 64

Diaethylnitrosamin und Jodaethylmagnesium . . . . . „ 65

Diphenylnitrosamin und Jodaethylmagnesium . . . . . „ 67

Diaethylnitrosamin und Brombenzolmagnesium . . . . „ 67

LEBENSLAUF

Am 5. November des Jahres 1887 wurde ich, Hans Friedrich Adolf Fressel, als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Fressel in Lüneburg geboren. Ich besuchte das Gymnasium meiner Vaterstadt bis zur Quarta, die übrigen Schuljahre brachte ich auf dem dortigen Realgymnasium zu. Nachdem ich Ostern 1905 das Absolutorialzeugnis erworben hatte, war ich ein Jahr in einer Apotheke in Parchim i. M. als Eleve tätig, studierte dann vier Semester an der Universität Tübingen Chemie und Naturwissenschaften, und vom Beginn des Sommersemesters 1908 bis zum Schluß des Sommersemesters 1911 an der Universität München. Im Februar 1909 bestand ich das Verbandsexamen und am 17. Dezember 1909 das Doktorandum. Meine Dissertation führte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Wieland aus.